

УЧЕБНИК ДЛЯ ВЫСШЕЙ ШКОЛЫ

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ



ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ

Учебное пособие

Электронное издание



Москва
Лаборатория знаний
2018

УДК 574
ББК 28.080.1я73
Х46

Серия основана в 2009 г.

Авторский коллектив:

В. Ю. Орлов, А. Д. Котов, А. И. Русаков, И. В. Волкова

Химические основы экологии [Электронный ресурс] : учеб-
Х46 **ное пособие / В. Ю. Орлов [и др.]. — Эл. изд. — Электрон. тексто-**
вые дан. (1 файл pdf : 353 с.). — М. : Лаборатория знаний, 2018. —
(Учебник для высшей школы). — Систем. требования: Adobe
Reader XI ; экран 10".

ISBN 978-5-00101-611-3

В учебном пособии обобщены сведения о химических процессах, происходящих при взаимодействии организмов и окружающей среды, в том числе о воздействии человека на биосферу. Рассмотрены методы организации систем мониторинга загрязнений.

Для студентов и аспирантов химических факультетов, а также для студентов, обучающихся по направлениям «Экология» и «Биология».

УДК 574

ББК 28.080.1я73

Деривативное электронное издание на основе печатного аналога:
Химические основы экологии : учебное пособие / В. Ю. Орлов [и др.]. —
М. : Лаборатория знаний, 2018. — 350 с. : ил. — (Учебник для высшей
школы). — ISBN 978-5-906828-22-4.

ISBN 978-5-00101-611-3

© Лаборатория знаний, 2018

ПРЕДИСЛОВИЕ

До середины 60-х гг. XX в. вопросы антропогенного воздействия и защиты окружающей среды рассматривались лишь в локальных масштабах, на уровне отдельных источников загрязнения. При этом упускались глобальные причины и следствия пагубного воздействия на природу. На сегодняшний день на любом уровне общества уже достигнуто понимание того, что состояние окружающей среды стало планетарным фактором, в значительной степени определяющим развитие как всей нашей цивилизации, так и отдельных групп населения в самых различных сферах — социальной, технологической и др. Общепризнано, что формирование у будущих поколений экологического, природоохранного менталитета — необходимое условие устойчивого развития общества. С этим связано и то, что экологическое образование является частью подготовки специалистов всех уровней и сфер деятельности — естественно-научных, технических, гуманитарных. Экологическое, природоохранное мировоззрение базируется на основных положениях экологии — науки о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания. Экологические проблемы вызывают затруднения при изучении и, конечно же, при их практическом разрешении, так как они многовекторны и охватывают целую систему отношений живых организмов и неживой природы. Экология тесно связана с биологией, химией, химической технологией, сельским хозяйством и теоретической основой науки об окружающей среде (Environmental Science), которая изучает окружение человека, живую и неживую природу вокруг нас, взаимодействие между отдельными природными объектами.

В основе жизни, как и в основе изменения химического состава биосферы, лежат химические процессы. Для описания и управления их динамическим равновесием необходимо знание химических механизмов взаимодействия между отдельными подсистемами. В науках об окружающей среде часто используются понятия органической химии, физической химии и биохимии при формулировке законов, описывающих природные явления.

В блоке наук об окружающей среде можно выделить несколько направлений. И хотя такое разделение весьма условно и часто вызывает споры в научном сообществе, мы поддерживаем такой подход. Что же это за научные направления?

Наука о химических взаимодействиях между организмами и средой их обитания, особенно это касается воздействий на биологические процессы, получила название химической экологии. В ее задачи также входит изучение степени влияния отдельных видов антропогенных воздействий на живую природу и предсказание возможных экологических последствий химических загрязнений.

В рамках экологической химии (Ecological Chemistry) изучаются качественный и количественный состав антропогенных загрязнений биосферы в результате производственной и сельскохозяйственной деятельности человека, механизмы химических превращений веществ в окружающей среде. При решении этих проблем доминирующим является химический аспект.

С экологической химией в значительной степени связана химия окружающей среды (Environmental Chemistry), нередко выделяемая в отдельную дисциплину. По одному из определений, она занимается изучением реакций и поведением химических веществ в водных средах, почве, зеленой атмосфере и действием на них техносферы. Химия окружающей среды, как и экологическая химия, занимается химическими аспектами окружающей среды, и названия этих наук в значительной степени могут считаться синонимами.

Существующие учебники по химической экологии, химии окружающей среды представляют собой довольно пеструю картину. Особенностью зарубежных (англоязычных) учебников является подача материала «от самого начала» — от строения атомов и молекул, общих закономерностей химических реакций, что в российской системе образования изучается в рамках фундаментальных химических дисциплин. В отечественных изданиях химия окружающей среды чаще всего рассматривает природные среды и воздействие на них техносферы. При этом в курс химии окружающей среды, как правило, включаются вопросы промышленной и инженерной экологии, проблемы, связанные с очисткой сточных вод или атмосферных выбросов. В настоящем пособии, предназначенном для студентов химических, биологических, экологических факультетов, авторы постарались связать химические взаимодействия организмов и среды их обитания в аспекте воздействия на биологические особенности живых систем, с учетом влияния антропогенных загрязнителей и продуктов их превращения в окружающей среде. Подробно рассмотрены химические процессы в природных средах и их влияние на состав компонентов биосферы, вопросы реакционной способности веществ антропогенного происхождения в абиотических и биотических процессах. Приведены материалы по мониторингу качества окружающей среды и подходам к снижению техногенной нагрузки.

Именно потому, что настоящее пособие выходит за пределы представленной выше классификации экологических дисциплин, авторы решили назвать ее «Химические основы экологии». Материал для пособия постепенно накапливался авторами в ходе выполнения собственных исследований по мониторингу окружающей среды, изучения превращений органических веществ в биосфере и реакционной способности ароматических систем. Обширный материал был нами систематизирован при подготовке курса лекций «Химические токсиканты в окружающей среде» для студентов-биологов и экологов факультета биологии и экологии Ярославского государственного университета им. П. Г. Демидова.

Мы заранее благодарны всем, кто сообщит нам свои замечания и пожелания по материалам предлагаемого пособия.

Авторы

ВВЕДЕНИЕ

Изменения в окружающей среде, отчетливо проявившиеся в последние десятилетия и связанные с планетарным масштабом хозяйственной деятельности человека, вызывают обоснованную тревогу. Загрязнение среды обитания живых организмов имеет своим следствием преобразование взаимоотношений последних с окружающим миром (что в значительной степени определяет обеднение биосферы) и ограничение ресурсных возможностей Земли. Решение задач, связанных с мониторингом, прогнозированием и минимизацией последствий загрязнения окружающей среды, рациональным природопользованием, все же относится к экологии — **науки о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания**. Этот раздел знаний, охватывающий круг явлений в биосфере, тесно связан с биологией, химией, химической технологией, сельским хозяйством и др.

Взаимодействие организма и окружающей среды осуществляется на нескольких уровнях: молекулярном, биолого-географическом, социальном. Химический аспект проявляется во всех группах взаимоотношений, так как в основе процессов жизнедеятельности и изменения химического состава окружающей среды лежит химический акт — превращение исходных веществ в продукты их трансформации. Любой химико-биологический процесс представляет собой совокупность элементарных химических стадий, определяющих механизм реакции.

Химические превращения в окружающей среде происходят циклически, т. е. химические элементы в биосфере совершают кругооборот (см. разд. 1.3), что придает биосфере определенную стабильность и обуславливает ее специфические свойства. На химическом уровне особенно ярко проявляется вклад деятельности человека в природные процессы. В настоящее время воздействие антропогенных факторов на круговорот многих веществ, в том числе токсичных для человека, сопоставимо с последствиями от природных катаклизмов, а порой и превосходит их. В биосфере циркулирует большое число ксенобиотиков (посторонних для живых организмов веществ) с высокой степенью токсичности, включая супертоксиканты, для которых понятие предельно допустимой концентрации (ПДК) не имеет смысла — они практически необратимо аккумулируются в живых организмах и поэтому опасны при любой концентрации. Кроме того, превращение химических соединений в окружающей среде может приводить к образованию новых веществ различной степени опасности и, следовательно, к усложнению экологической ситуации. С учетом вышесказанного можно сделать вывод, что на живые организмы сегодня действуют ранее не известные факторы, при этом взаимодействие организма с окружающей средой усложняется.

Так как в основе жизненных процессов и изменений химического состава биосферы лежат химические реакции, для описания, прогнозирования

и управления динамическим равновесием в биосфере необходимо знание механизмов взаимодействия между отдельными подсистемами. Эта область экологии оформилась в отдельную научную дисциплину — химическую экологию. Четкое понимание природы основных химических процессов, протекающих в окружающей среде с участием как природных, так и синтезируемых соединений, позволяет прогнозировать и минимизировать последствия неблагоприятного изменения параметров биосферы.

В качестве одного из эффективных способов снижения химической нагрузки на биосферу следует отметить сформировавшийся в последние десятилетия подход, получивший название «зеленая химия» или химия в интересах устойчивого развития общества. «Зеленая химия» подразумевает переход от простой утилизации загрязнений к «конструированию» новых химических процессов, позволяющих снизить экологическую нагрузку на всех стадиях от производства энергии до утилизации отходов. При выборе между несколькими целевыми продуктами с необходимыми свойствами важным критерием является максимальная их безопасность для человека и окружающей среды.

В настоящем пособии рассмотрены химические процессы, протекающие в окружающей среде, источники, распространение, устойчивость и воздействие загрязнений окружающей среды, пути минимизации их образования.

1 ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ В БИОСФЕРЕ

1.1. Факторы окружающей среды и их воздействие на живые организмы

Фундаментальные принципы решения стоящих перед человечеством природоохранных и природопользовательских проблем установлены экологией — наукой о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания. В свою очередь, для того чтобы понимать, как составные части экосистем (организм и компонент окружающей среды) взаимодействуют, необходимо установить механизмы происходящих химических реакций.

Воздействие корректирующих параметров окружающей среды наблюдается как при взаимоотношениях между живыми организмами, так и при изменении характеристик биосферы (изменение содержания уже имеющихся компонентов, появление новых соединений). Условия среды, способные оказывать прямое или косвенное влияние на живые организмы, называются *экологическими факторами*.

Существует несколько классификаций экологических факторов среды. По традиционной классификации экологические факторы среды делятся на две категории: биотические (факторы живой природы) и абиотические (факторы неживой природы).

К **биотическим факторам** относятся фитогенные (воздействие растений), зоогенные (воздействие животных), воздействие вирусов, простейших, бактерий, риккетсий и антропогенные (деятельность человека).

К **абиотическим факторам** относятся климатические — свет, температура, влага, движение воздуха, давление; почвенные — состав, влагоемкость, воздухопроницаемость, плотность; орографические — рельеф, высота над уровнем моря, экспозиция склона; химические — газовый состав воздуха, состав среды, концентрация, кислотность и состав грунтовых вод.

Химический аспект экологических взаимодействий проявляется для обеих групп факторов. Живые организмы, принадлежащие к растительному или животному царству, влияют на свое окружение путем взаимно перекрещивающегося действия различных молекул. Эти взаимодействия могут происходить между животными, между растениями, между животными и растениями.

Экологические факторы среды могут оказывать на живые организмы воздействия различного рода:

- 1) *раздражающие*, которые вызывают приспособительные изменения физиологических и биохимических функций (так, повышение температуры воздуха ведет к увеличению потоотделения у млекопитающих и, как следствие, к охлаждению тела);

- 2) *ограничивающие*, которые обуславливают возможность существования организма только в определенных условиях (например, низкая температура, как и крайне высокая, препятствует жизнедеятельности многих организмов);
- 3) *модифицирующие*, которые вызывают анатомические и морфологические изменения организмов (например, запыленность окружающей среды в промышленных районах некоторых стран привела к появлению черных березовых пядениц — бабочек, сохранивших светлую окраску в сельских местностях);
- 4) *сигнальные*, свидетельствующие об изменении других факторов среды. В характере воздействия экологических факторов на живые организмы выявлен ряд общих закономерностей.

Воздействие химического компонента абиотического фактора на живые организмы выражается в наличии некоторых верхних и нижних границ допустимых колебаний отдельных показателей (соленость воды, pH, газовый состав и др.), т. е. в рамках определенного режима существования. Отрицательное воздействие может оказывать как недостаток какого-либо компонента, так и его избыток. Чем шире пределы какого-либо фактора, тем выше устойчивость к нему данного организма. При этом разные живые системы обладают различной выносливостью к изменению факторов окружающей среды. Так, дозы радиации, смертельные для человека, не являются таковыми для некоторых растений и животных.

Недостаточное или избыточное действие экологического фактора одинаково отрицательно сказывается на жизнедеятельности особей. Область его благоприятного воздействия называется *зоной оптимума*. Одни организмы выносят колебания в широких пределах, а другие — в узких. Водные растения способны существовать в среде с pH ниже 7,5 (*Isoetes* и *Sparganium*), от 7,7 до 8,8 (*Potamogeton* и *Elodea canadensis*), от 8,4 до 9,0 (*Typha angustifolia*). Рыбы выносят pH в пределах от 5,0 до 9,0, но некоторые виды способны приспосабливаться к существованию при значении pH до 3,7. При pH > 10 вода губельна для всех рыб. Необходимо учитывать неоднозначность действия фактора на разные функции организма. Оптимум для одних процессов может быть неблагоприятным для других. Например, температура воздуха выше 40 °C у холоднокровных животных увеличивает интенсивность обменных процессов в организме, но тормозит их двигательную активность, что приводит к тепловому оцепенению.

Лимитирующим фактором развития живых организмов является тот или иной элемент, концентрация которого минимальна и сдерживает развитие организма. Согласно **закону минимума Либиха** [Либих, 1840], недостаток какого-либо вещества не компенсируется избытком остальных. Урожай культур часто лимитируется не теми элементами, которые необходимы в больших количествах (такими как CO₂ и H₂O), а теми, которые потребляются в ничтожных количествах. Например, бор — необходимый элемент питания растений, но его содержится в почве мало. Когда запасы бора исчерпываются в результате возделывания одной культуры, то рост растений прекращается, если даже другие элементы находятся в изобилии. Закон

Либиха строго применим только в стационарных условиях. Необходимо учитывать и наложение нескольких факторов. Так, высокая концентрация либо доступность одного вещества или действие другого (не минимального) фактора может изменять скорость потребления элемента питания, содержащегося в малом количестве. Иногда организм способен заменять (но только частично) дефицитный элемент другим, более доступным и химически близким ему. Например, некоторым растениям нужно меньше цинка, если они растут на свету, а моллюски, обитающие в местах, где есть много стронция, заменяют им частично кальций при построении раковины. Вместе с тем взаимная компенсация действия факторов среды имеет определенные пределы и полностью заменить один из них другим нельзя.

Оптимальная зона и пределы выносливости организмов к какому-либо из факторов среды могут смещаться в зависимости от того, с какой силой и в каком сочетании действуют одновременно другие факторы. Угроза заморзания выше при морозе с сильным ветром, нежели в безветренную погоду. Одновременное нахождение в воздухе озона и углеродородов при воздействии ультрафиолетового излучения приводит к образованию весьма токсичных пероксиацилнитратов (компонентов смога).

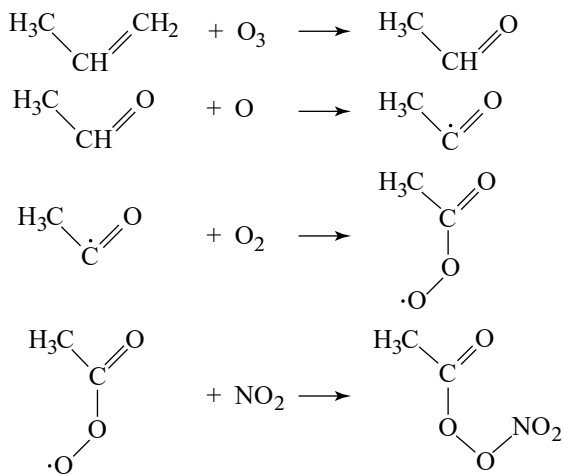


Схема 1.1

1.2. Химический состав биосферы

В ходе эволюции биосферы ограничения, налагаемые химическим составом внешней среды, в значительной степени определили природу и механизмы функционирования выживших организмов. И поэтому вопросы элементного состава частей планеты Земля (литосфера, атмосфера, гидросфера) являются определяющими для понимания процессов, протекающих в биосфере.

Земля имеет массу $6 \cdot 10^{21}$ т и компоненты, ее формирующие, состоят из атомов более чем 80 различных химических элементов. Несмотря на изменения в самых разных масштабах времени и пространства, состав Земли как системы в целом остается удивительно постоянным. В последние годы стало особенно ясно, что крупные составные части земного шара, такие как ядро, мантия, кора, океаны, атмосфера и биосфера, в целом могут рассматриваться как сложная взаимодействующая система, в которой циклично происходит передача вещества от одной составной части к другой [Сивер, 1983]. Об объемах этих частей резервуаров можно получить представление из табл. 1.1.

Набор химических компонентов биосферы Земли в значительной степени определяется ее элементным составом (табл. 1.2). Развитие и существование жизни на нашей планете должны определяться распространенностью химических элементов в поверхностных частях земной коры, в пределах которых существуют организмы. Основу этих частей, как и земной коры в целом, составляют горные породы, образующие литосферу. Если рассматривать весь блок живого вещества Земли, то можно считать, что его существование обусловлено особенностями распространенности химических

Таблица 1.1. Относительные размеры резервуаров Земли [Андруз и др., 1999, с. 26]

| Компонент | Масса, т |
|------------|---------------------|
| Мантия | $4 \cdot 10^{21}$ |
| Ядро | $1,9 \cdot 10^{21}$ |
| Кора | $24 \cdot 10^{18}$ |
| Гидросфера | $2,4 \cdot 10^{18}$ |
| Атмосфера | $5 \cdot 10^{15}$ |

Таблица 1.2. Химический состав Земли по основным элементам (% мас.)

| Вселенная | | Земля | | Земная кора | | Океан | | Атмосфера | | Биосфера | |
|-----------|-------|-------|------|-------------|-------|-------|--------|-----------|----------------------|----------|-------|
| H | 77,00 | Fe | 35,0 | O | 46,60 | O | 85,800 | N | 75,5 | O | 53,00 |
| He | 21,00 | O | 29,0 | Si | 29,50 | H | 11,000 | O | 23,2 | C | 39,00 |
| O | 0,80 | Si | 14,0 | Al | 8,20 | Cl | 1,940 | Ar | 1,3 | H | 6,60 |
| C | 0,30 | Mg | 14,0 | Fe | 5,00 | Na | 1,050 | C | $9,3 \cdot 10^{-3}$ | N | 0,50 |
| Ne | 0,20 | S | 2,9 | Ca | 3,60 | Mg | 0,130 | Ne | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | Ca | 0,40 |
| Fe | 0,10 | Ni | 2,4 | Na | 2,80 | S | 0,090 | Kr | $0,45 \cdot 10^{-3}$ | K | 0,20 |
| S | 0,07 | Ca | 2,1 | K | 2,60 | Ca | 0,041 | He | $72 \cdot 10^{-6}$ | Si | 0,10 |
| N | 0,06 | Al | 1,8 | Mg | 2,10 | K | 0,039 | Xe | $40 \cdot 10^{-6}$ | P | 0,10 |
| Mg | 0,06 | Na | 0,3 | Ti | 0,57 | Br | 0,007 | H | $23 \cdot 10^{-6}$ | Mg | 0,10 |
| S | 0,04 | P | 0,2 | H | 0,22 | C | 0,003 | S | $70 \cdot 10^{-9}$ | S | 0,07 |

элементов в земной коре. Набор химических элементов на Земле включает практически всю Периодическую систему, причем самый распространенный элемент — кислород. Он составляет 89% мас. воды, около 50% мас. песка, глины, известняка и горных пород вулканического происхождения, образующих основную массу земной коры. В земной коре содержится много металлов, в частности железа (5,00% мас.), алюминия (8,20% мас.), кальция (3,60% мас.), магния (2,10% мас.), титана (0,57% мас.). До последнего времени поведение химических элементов в среде обитания живого вещества (т. е. в различных геохимических системах) характеризовалось двумя основными показателями: их распространенностью (содержанием) и формой. Целесообразно упомянуть и третий показатель — распределение элементов в конкретной крупной геохимической системе [Алексеев, 2000].

Из химических элементов, встречающихся в природе в существенных количествах (более 50), примерно половину составляют **биогенные** (входят в состав живых организмов). В свою очередь они делятся на **макро- и микроэлементы**. Эти термины А.И. Перельман рекомендует [1979] употреблять только с указанием конкретной природной системы. Так, Al — микроэлемент в организмах и макроэлемент в литосфере. В данном контексте термины с приставками *макро-* и *микро-* относятся к содержанию в живых системах.

К макроэлементам относятся прежде всего C, H, N, O, S, P. Кроме того, в эту группу входят Ca, Mg, Na, K, Cl. Основные микроэлементы: Cu, Mn, Fe, Zn, Mo, F, I, Se, Cr, Ni, V, Sn, As, Si.

Биогенные элементы являются связующим звеном между живыми и неживыми компонентами экосистем. Практически все химические элементы (не только биогенные) в экосистемах циркулируют, переходя из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду.

Элементы распространены в земной коре крайне неравномерно. Одних во много раз больше, чем других. На долю только O и Si приходится около 70% массы земной коры. Если к ним добавить еще шесть элементов (Al, Fe, Ca, Mg, K, Na), то их суммарная масса составит около 99% массы коры. Учитывая еще 29 наиболее распространенных элементов, получим прибавку всего около 1%, при этом на большую часть (по числу) всех оставшихся элементов приходится лишь сотые доли процента массы земной коры.

Для характеристики распространения элемента в конкретной геохимической системе часто используется термин *кларк* — среднее его содержание (подробно см. разд. 3.3.1).

Связь природы атомов и их распространенности отражает *кривая Ферсмана* — полулогарифмический график, на котором по оси абсцисс отложены порядковые номера элементов, а по оси ординат — логарифмы атомных кларков (рис. 1.1). На приведенной зависимости большая часть элементов находится вблизи условной усредняющей (обозначена сплошной линией). По усредненной распространенности выделяют элементы, резко преобладающие, т. е. избыточные и с особо малым содержанием — недостаточные.

К избыточным относятся O, Al, Si, Fe, Ba, Th. Несколько условно к ним иногда причисляют K, Ca, Pb. Объяснить их избыточное распространение

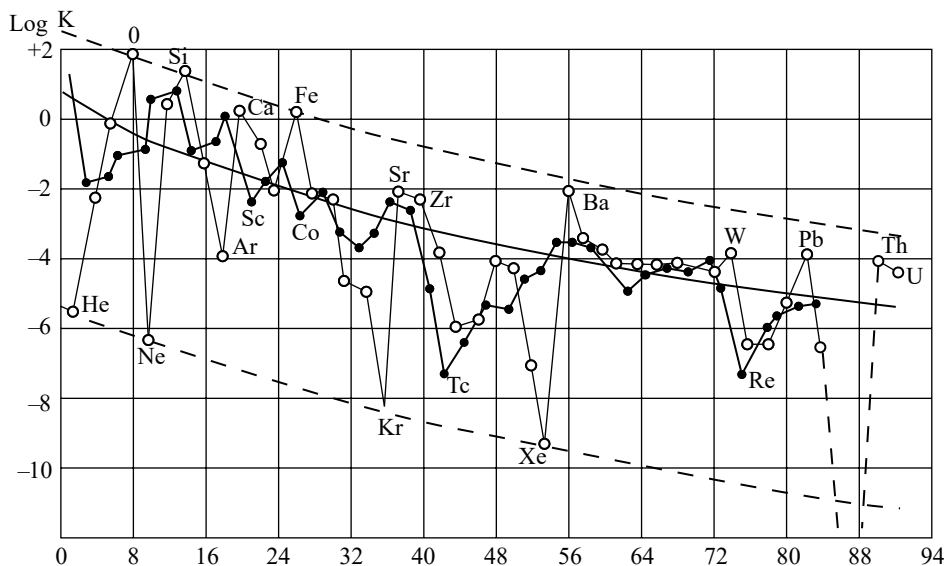


Рис. 1.1. Логарифмы атомных кларков элементов (по А. Е. Ферсману)

какой-либо одной причиной пока не удалось. К недостаточным относятся резко дефицитные инертные газы (He, Ne, Kr, Xe, Ar), а также Li, Be, B. Малая распространенность благородных газов объясняется двумя гипотезами. Первая предполагает их постоянный отток от Земли — так называемое гелиевое дыхание Земли. Эта гипотеза более распространена среди геохимиков, начиная с В.И. Вернадского и А.Е. Ферсмана. По второй гипотезе, еще при формировании планеты инертные газы отделялись от сгущавшихся частиц (как это наблюдается в хвостах комет) и были дефицитными уже на этой стадии. Вполне вероятно, что в определенной мере справедливы обе гипотезы.

Низкие кларки Li, Be, B обычно объясняют недостаточной устойчивостью их атомных ядер, что подтверждается экспериментальными данными.

Из рис. 1.1 также следует, что содержание химических элементов в земной коре неравномерно убывает по мере увеличения их порядковых номеров и атомных масс. Так, из шести элементов, составляющих 98% объема коры, наибольший порядковый номер — 20, а наибольшая атомная масса достигает 40 (Ca). О резком преобладании легких элементов свидетельствует и средняя атомная масса земной коры, равная 17,25. Для сравнения вспомним, чему равна атомная масса некоторых элементов: As 74,92, Sr 87,62, Cd 112,41, W 183,8, Hg 200,5, Pb 207,2 и U 238,2.

Итальянец Г. Оддо и американец В. Гаркинс обнаружили интересную закономерность, которая так и называется «закономерность Оддо–Гаркинса»: атомы элементов с четными порядковыми номерами и четными атомными массами более распространенные, чем расположенные рядом с ними элементы с нечетными номерами. В сумме массовые кларки четных эле-

ментов составляют более 86%. Но больше всего в земной коре элементов, атомная масса которых кратна 4: О (16), Mg (24), Si (28), Ca (40).

Среди изотопов одного элемента обычно преобладают те, массовое число которых кратно 4. Покажем это на примере кислорода и серы:

| | | | |
|-----------------|--------|-----------------|-------|
| ^{16}O | 99,76% | ^{32}S | 95,1% |
| ^{17}O | 0,04% | ^{33}S | 0,75% |
| ^{18}O | 0,20% | ^{34}S | 4,22% |
| ^{36}S | 0,02% | | |

У элементов с нечетными и четными номерами, расположенных в начале таблицы Менделеева, наибольшие кларки имеет каждый шестой элемент: у нечетных — Н (1), N (7), Al (13), K (19), Mn (25); у четных — О (8), Si (14), Ca (20), Fe (26).

Из рассмотренных закономерностей распространения элементов в земной коре следует, что в ней резко преобладают легкие элементы с четными порядковыми номерами и четными значениями атомных масс, представленные изотопами типа $4n$ (формула, по которой вычисляется массовое число, где n — целое число) с устойчивыми ядрами и удерживающиеся гравитационным полем Земли.

Таким образом, существование и развитие организмов происходит в среде, состоящей из большинства известных химических элементов, часть которых (радиоактивные) находятся в земной коре в незначительных количествах. При этом в живых системах существенно преобладают легкие химические элементы с четными порядковыми номерами и атомными массами, выраженными также четными числами, особенно те, атомные массы которых кратны четырем. Именно такой элементный состав наиболее благоприятен для жизни их систем (различных организмов).

Биосфера (в переводе с лат. «живая оболочка») составляет $3 \cdot 10^{-9}$ массы Земли. Необходимо помнить, что она «теснейшим образом связана со строением земной коры, входит в ее механизм и в этом механизме исполняет величайшей важности функции, без которых он не мог бы существовать» (Вернадский). В планетарном масштабе на протяжении всей истории биосферы ее самыми важными составляющими были зеленые растения и микроорганизмы. Взаимодействие биосферы, гидросферы и атмосферы друг с другом и с наружными слоями земной коры не только всеобъемлюще, но и постоянно: в этих биогеохимических круговоротах участвуют более трети всех химических элементов. Связующим звеном между живыми и неживыми компонентами экосистем, как указывалось ранее, являются биогенные (входящие в состав живых организмов) элементы. В экосистемах практически все химические элементы (не только биогенные) циркулируют, переходя из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду. Эти в большей или меньшей степени замкнутые пути называются **биогеохимическими циклами** (термин, введенный В. И. Вернадским). Неполная замкнутость этих круговоротов (т.е. неполная сбалансированность химических процессов, составляющих циклы) является важнейшим свойством, благодаря которому произошло накопление кислорода и азота в атмосфере, а также различных химических элементов и их соединений

Таблица 1.3. Сравнение биосферы с другими геосферами Земли [Акимова, Хаскин, 2000]

| Геосферы | Масса, т | Разнообразие состава | Время оборота состава, лет |
|----------------|------------------|----------------------|----------------------------|
| Литосфера | $2,5 \cdot 10^9$ | 1,85 | $5 \cdot 10^7$ |
| Гидросфера | $1,4 \cdot 10^9$ | 0,12 | $2 \cdot 10^4$ |
| Атмосфера | $5,2 \cdot 10^6$ | 0,38 | $3 \cdot 10^4$ |
| Биота биосферы | $2,1 \cdot 10^3$ | 4,50 | 10 |

в литосфере. Однако следует иметь в виду, что эта несбалансированность относительно невелика. Часть вещества, выходящего из цикла (перестающего участвовать в химических и биохимических реакциях этого процесса), в год составляет ничтожные доли процента от массы элемента, прошедшего через всю цепочку превращений. Благодаря биогеохимическим процессам в земной коре образовались массивные скопления кремния, железа, марганца, серы и углерода [Клауд, 1983]. Структура и примеры основных биогеохимических циклов будут рассмотрены ниже (разд. 1.3). Как указывалось выше (табл. 1.2), одним из наиболее распространенных химических элементов на Земле и, в частности, в земной коре является кислород. Это позволяет считать земную кору кислородной сферой. Но в большей части литосферы отсутствует свободный кислород, потому что в ней преобладают так называемые бескислородные восстановительные процессы.

Но даже в биосфере встречаются зоны, где нет кислорода (глеевая и сероводородная зоны). В зоне жизни велика относительная роль гидросферы, состоящей из водорода и кислорода. В связи с этим еще больше увеличивается содержание кислорода, притом что его значительная часть присутствует в свободном виде. Основная доля свободного кислорода в биосфере считается продуктом фотосинтеза, и он определяет возможность развития подавляющего большинства организмов.

Количественные показатели биосферы в сопоставлении с другими оболочками Земли приведены в табл. 1.3. Несмотря на ничтожную по сравнению с другими геосферами массу, биосфера — мощная по своей трансформирующей силе оболочка Земли. О структуре биосферы, ее химическом составе и функциональных характеристиках можно судить по материалам табл. 1.4–1.6.

В биосфере, находящейся в верхнем слое земной коры, а также в существенных количествах в гидросфере и атмосфере, преобладание легких элементов выражено еще более контрастно. Исходя из этого становятся понятными токсичность тяжелых металлов при их повышенной концентрации и зависимость «*биологической важности*» элементов от их положения относительно «*линии питательных веществ*» (рис. 1.2).

Необходимо иметь в виду, что главными «действующими лицами» в функционировании биосферы являются не яркие и часто экзотические представители многоклеточных животных и даже не деревья, образующие обширные леса, а микроскопические одноклеточные организмы, в первую

Таблица 1.4. Средний химический состав живого вещества

| Макроэлементы | | Микроэлементы | | Микроэлементы | | Микроэлементы | |
|---------------|-------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|---------------|---------------------|
| Элемент | % | Элемент | % | Элемент | % | Элемент | % |
| O | 70 | Si | $2 \cdot 10^{-1}$ | Rb | $2 \cdot 10^{-4}$ | Mo | $2 \cdot 10^{-5}$ |
| C | 18 | Fe | $1 \cdot 10^{-2}$ | Br | $1,6 \cdot 10^{-4}$ | I | $1,2 \cdot 10^{-5}$ |
| H | 10,5 | Mn | $9,6 \cdot 10^{-3}$ | F | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | Sn | $1 \cdot 10^{-5}$ |
| N | $3 \cdot 10^{-1}$ | Al | $5 \cdot 10^{-3}$ | Pb | $1 \cdot 10^{-4}$ | As | $6 \cdot 10^{-6}$ |
| Ca | $5 \cdot 10^{-1}$ | Zn | $2 \cdot 10^{-3}$ | Ni | $8 \cdot 10^{-5}$ | Cs | $6 \cdot 10^{-6}$ |
| K | $3 \cdot 10^{-1}$ | Sr | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | Cr | $7 \cdot 10^{-5}$ | Be | $4 \cdot 10^{-6}$ |
| Na | $2 \cdot 10^{-1}$ | Ti | $1,3 \cdot 10^{-3}$ | V | $6 \cdot 10^{-5}$ | Ga | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| P | $7 \cdot 10^{-2}$ | B | $1 \cdot 10^{-3}$ | Li | $6 \cdot 10^{-5}$ | Se | $2 \cdot 10^{-6}$ |
| S | $5 \cdot 10^{-2}$ | Ba | $9 \cdot 10^{-4}$ | Co | $4 \cdot 10^{-5}$ | Ag | $1,2 \cdot 10^{-6}$ |
| Mg | $4 \cdot 10^{-2}$ | Cu | $3,2 \cdot 10^{-4}$ | La | $3 \cdot 10^{-5}$ | W | $1 \cdot 10^{-6}$ |
| Cl | $2 \cdot 10^{-2}$ | Zr | $3 \cdot 10^{-5}$ | Y | $3 \cdot 10^{-5}$ | | |

Таблица 1.5. Среднее содержание (в процентах) наиболее распространенных химических элементов в живом веществе нашей планеты и в человеке (по данным Emsley, H. J. Bowen, A. И. Перельмана, В. А. Алексеенко)

| Элемент | Живое вещество | Человек | Элемент | Живое вещество | Человек | Элемент | Живое вещество | Человек | Элемент | Живое вещество | Человек |
|---------|----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|----------------|---------|---------|----------------|---------|
| O | 70 | 61 | Ca | 0,5 | 1,4 | Na | 0,2 | 0,14 | F | 0,0001 | 0,003 |
| C | 18 | 22 | P | 0,07 | 1,1 | Cl | 0,02 | 0,13 | Zn | 0,003 | 0,003 |
| H | 10,5 | 10 | S | 0,3 | 0,2 | Mg | 0,04 | 0,02 | Rb | 0,0002 | 0,0009 |
| N | 0,3 | 2,5 | | 0,05 | 0,2 | Fe | 0,01 | 0,005 | Sr | 0,001 | 0,0004 |

Таблица 1.6. Количественная характеристика биомассы и продуктивности биосферы, 10^9 т [Акимова, Хаскин, 2000]

| | |
|--|--------|
| Биомасса живого вещества биосферы | 6065 |
| Сухое вещество биомассы биосферы | 2135 |
| Органическое вещество биомассы биосферы | 2064 |
| Годовая продукция живого вещества | 590 |
| Сухое вещество продукции | 219 |
| Органическое вещество продукции | 212 |
| Годовое потребление и выделение O_2 | 255 |
| Годовое потребление и выделение CO_2 | 360 |
| Годовой обмен метаболической воды | 105 |
| Годовой проток нетто-энергии фотосинтеза, 10^{18} Дж | 11 800 |

| ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА | | | | | | | | | | | | | | | | | | |
|--|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|--|--|--|--|--|--|--|-----------------------------------|
| | I | II | III | IV | V | VI | VII | VIII | | | | | | | | | | |
| 1 | H ¹ _{1,008} | | | | | | (H) | | | | | | | | | | | He ² _{4,003} |
| 2 | Li ³ _{6,94} | Be ⁴ _{9,01} | B ⁵ _{10,8} | C ⁶ _{12,01} | N ⁷ _{14,01} | O ⁸ _{16,0} | F ⁹ _{19,0} | | | | | | | | | | | Ne ¹⁰ _{20,18} |
| 3 | Na ¹¹ _{22,99} | Mg ¹² _{24,3} | Al ¹³ _{26,98} | Si ¹⁴ _{28,09} | P ¹⁵ _{30,97} | S ¹⁶ _{32,06} | Cl ¹⁷ _{35,45} | | | | | | | | | | | Ar ¹⁸ _{39,95} |
| 4 | K ¹⁹ _{39,10} | Ca ²⁰ _{40,1} | Sc ²¹ _{44,96} | Ti ²² _{47,9} | V ²³ _{50,9} | Cr ²⁴ _{52,0} | Mn ²⁵ _{54,94} | Fe ²⁶ _{55,85} | Co ²⁷ _{58,93} | Ni ²⁸ _{58,71} | | | | | | | | |
| 5 | Rb ³⁷ _{85,47} | Sr ³⁸ _{87,6} | Y ³⁹ _{88,9} | Zr ⁴⁰ _{91,2} | Hf ⁴¹ _{92,9} | Mo ⁴² _{95,94} | Tc ⁴³ _[99] | Ru ⁴⁴ _{101,1} | Rh ⁴⁵ _{102,9} | Pd ⁴⁶ _{106,4} | | | | | | | | |
| 6 | Cs ⁵⁵ _{132,9} | Ba ⁵⁶ _{137,3} | La ⁵⁷ _{138,9} | Hf ⁷² _{178,5} | Ta ⁷³ _{180,9} | W ⁷⁴ _{183,8} | Re ⁷⁵ _{186,2} | Os ⁷⁶ _{190,2} | Ir ⁷⁷ _{192,2} | Pt ⁷⁸ _{195,1} | | | | | | | | |
| 7 | Fr ⁸⁷ _[223] | Ra ⁸⁸ _[226] | Ac ⁸⁹ _[227] | Rf ¹⁰⁴ _[261] | Db ¹⁰⁵ _[262] | Sg ¹⁰⁶ _[263] | Bh ¹⁰⁷ _[264] | Hs ¹⁰⁸ _[265] | Mt ¹⁰⁹ _[266] | Ds ¹¹⁰ _[271] | | | | | | | | |
| | Rg ¹¹¹ _[272] | Cn ¹¹² _[285] | Nh ¹¹³ _[284] | Fl ¹¹⁴ _[289] | Mc ¹¹⁵ _[288] | Lv ¹¹⁶ _[292] | Ts ¹¹⁷ _[294] | | | | | | | | | | | |

Рис. 1.2. Линия питательных веществ

очередь прокариоты. Как известно, бактериальные сообщества, в отличие от сообществ эукариотов, могут обеспечивать работу автономных, т. е. замкнутых полностью по всем элементам, биогеохимических циклов. Биомасса микроорганизмов океана составляет около трети всей биомассы биоты планеты, биомасса бактерий суши сравнима с биомассой растений. Таким образом, биомасса прокариот составляет от половины до 90% всего живого вещества биосферы.

В организмах, как и в земной коре, основным элемент — кислород. Основу живого вещества составляют химические элементы, доминирующий изотоп которых, как указывалось выше, построен по типу 4n (¹²C, ¹⁶O, ²⁴Mg, ²⁸Si, ³²S, ⁴⁰Ca, ⁶⁰Fe). При этом легкие элементы преобладают над тяжелыми. Закономерности, указанные для всей массы живого вещества, справедливы и для человеческого организма (табл. 1.5).

Рассмотренные особенности распространения химических элементов в земной коре сказались на развитии и составе живых организмов планеты. Так, химические элементы, наиболее необходимые в значительных количествах для нормального развития организмов, расположены или непосредственно на «линии жизни» или вблизи от нее. «Линия жизни» (ее еще называют «линией питательных веществ») представляет собой ломаную, соединяющую в таблице Д. И. Менделеева углерод с железом и калием (рис. 1.2).

Считается, что, чем дальше и ниже от «линии жизни» расположен элемент в таблице Менделеева, тем более опасен он для большинства живых организмов, в том числе и для человека, при высокой его концентрации в среде обитания этих организмов. Одновременно на большинство организмов, включая человека, отрицательно воздействует недостаток в первую очередь тех элементов, которые расположены в непосредственной близости от линии питательных веществ. Безусловно, «линия жизни» — это доста-

точно условное понятие, но она отображает определенные природные закономерности.

Особенности распространенности химических элементов в земной коре оказали влияние и на **химический состав живого вещества**. Так, в него входят практически все химические элементы, известные в земной коре. При этом неравномерность распространения элементов в общей массе живых организмов по сравнению с распространением по планете в целом еще более усилилась, и на долю всего трех элементов (О, С, Н) приходится свыше 98% массы живого вещества (табл. 1.4).

Установлено, что жизнь и развитие отдельных конкретных видов организмов во многом обусловлены специфическими геохимическими особенностями относительно небольших участков земной коры с преобладанием горных пород и почв определенного типа. К настоящему времени это явление наиболее изучено для растений суши.

Специфические геохимические особенности регионов, несомненно, воздействуют и на обитающих в их пределах людей, что особенно ярко проявляется, если на одном месте проживает несколько поколений. Это имеет свои плюсы и минусы. Специальные исследования показывают, что среди долгожителей преобладают те, чьи предки долгое время жили в одном регионе и привыкли к данной геохимической обстановке. В то же время, если геохимические особенности региона существенно отличаются от средних по биосфере условий, у долго проживающих там людей возможно появление специфических заболеваний. Например, в некоторых районах Сибири, выделяющихся резким избытком Sr и недостатком Са, у людей развивается урская болезнь, при которой нарушается строение скелета: наблюдаются искривления позвоночника, опухоли суставов, ломкость костей. Такие районы известны в Маньчжурии, в бассейне р. Зеи и в других местах [Перельман, 1972].

Таким образом, для жизнедеятельности большинства организмов благоприятна распространенность элементов, близкая к кларковой. Резко выраженные специфические особенности распространенности ряда элементов в отдельных регионах сказываются на здоровье людей, вызывая изменения концентраций этих элементов в растительных и животных организмах, обычно служащих продуктами питания для человека. В большинстве случаев при миграции населения нецелесообразно резко менять геохимические условия проживания по сравнению с теми, в которых жили предки.

Весьма существенным является не только элементный состав, но и форма нахождения химических элементов в среде обитания организмов. Состав живого вещества и условия развития жизни на Земле во многом обуславливаются преобладанием определенных форм (соединений) химических элементов в среде обитания организмов. Так, в составе земной коры преобладают химические элементы, для которых предпочтительна минеральная форма, а организмы поглощают в основном химические элементы, находящиеся в водных растворах, газовых смесях и в биологической форме. Это сказалось и на особенностях химического состава организмов.

- Воздушные мигранты составляют в живом веществе свыше 98% его массы, а в земной коре лишь около 50%.

- Среди водных мигрантов (по А. И. Перельману) в организмах преобладают подвижные формы. На их долю приходится 0,7%, а на долю мало-подвижных — около 0,5%. В земной же коре преобладают слабо- и мало-подвижные формы (>44%). На долю подвижных приходится около 8%.
- Обособленные в пространстве земной коры такие формы нахождения элементов, как минеральная, водные растворы, газовые смеси, коллоидная и сорбированная, в живом веществе часто пространственно совмещены, образуя единый организм.

С учетом форм нахождения химических элементов в земной коре при экологических исследованиях выделяют гидросферу, атмосферу, почву и живое вещество. Все они играют важную роль в жизни организмов и имеют свою специфику воздействия на их жизнедеятельность.

Все воды гидросферы можно разделить на две большие группы: минерализованные воды Мирового океана и преимущественно пресные воды континентов. В обеих группах вод установлены кларки большинства химических элементов (см. разд. «Гидросфера»).

Геохимическая обстановка развития жизни в океане отличалась от условий на континентах прежде всего наличием водной среды, содержащей большинство химических элементов в наиболее доступной для организмов форме — в водных растворах. В океанической воде кроме ионов находятся в растворе газы, а также минеральные и органические коллоидные растворы и отдельные молекулы различных веществ.

Эксперименты показывают, что океаническая вода представляет собой ненасыщенный раствор химических элементов. В природных водах поддерживается определенная концентрация большинства химических элементов, которые попадают туда извне в виде частиц, оседающих на дно; поступление веществ может быть обусловлено также сорбцией и биоаккумуляцией. Эти три основных механизма извлечения химических элементов (их соединений) из вод тесно переплетены между собой и неодинаково проявляются в разных частях океана.

Все три механизма извлечения химических элементов (их соединений) из вод не постоянны во времени и пространстве. В связи с этим в зависимости от времени, глубины водного слоя и местоположения в Мировом океане концентрация одного и того же элемента может изменяться в довольно широких пределах. Так, анализы вод показали содержание в них меди (в мкг/л): у Шотландского побережья и в Адриатическом море — около 6, в Ла-Манше — 12, у восточного побережья США 16, а в Ирландском море — 27. Для ряда других элементов (особенно у поглощаемых животными) колебания еще больше, а для C, N, O, P, S и Si они достигают трех порядков [Goldberg, 1957].

Различия содержаний (кларков) химических элементов в водах океана и пресных водах континентов (рек) для подавляющего большинства элементов не существенны. Если учесть еще и подземные минерализованные воды, то в водах океана кларки элементов будут находиться между крайними значениями (минимальными и максимальными) средних концентраций этих же элементов в разных типах вод континентов. Можно считать,

что рассчитанные средние содержания элементов в условиях современной гидросферы в наибольшей мере отвечают, во-первых, условиям жизни водных организмов, во-вторых — миграции элементов, обеспечивающей нормальную жизнедеятельность организмов суши.

Атмосферные газы часто рассматривают совместно с почвенными, так как они вместе определяют процессы жизнедеятельности многих организмов суши. Кроме перечисленных в табл. 1.7 газов и паров воды в атмосфере находятся радиоактивные газы (радон и торон), которые иногда (особенно Rn) скапливаются в приземном воздухе, даже в помещениях. Обычно это происходит над залежами урана и тория, над разрывными нарушениями в земной коре. Скопления природных радиоактивных газов могут оказать отрицательное воздействие на здоровье человека. В последние десятилетия они чаще имеют техногенное происхождение и связаны с «мирным использованием атома».

В воздухе всегда присутствуют аэрозоли. Их природная концентрация над континентами измеряется десятками микрограммов в 1 м³ газа; над океанами она на порядок меньше. Изучение состава аэрозолей показало, что в районах отсутствия промышленных предприятий они содержат в безвредных концентрациях следующие микроэлементы:

$Zn > Cu > Mn > Cr > Pb > V > Ni > As$; $Cd > Se > Co$; Hg ; Sb ; Sc .

Значительная часть живого вещества используется в качестве продуктов питания для другой его части, включая человека. Основное количество химических элементов, обеспечивающих нормальные процессы жизнедеятельности, люди получают за счет потребления растительных и животных

Таблица 1.7. Постоянные компоненты атмосферного воздуха

| Компонент | Содержание, об. % | Устойчивость | Химическая реакция, определяющая неустойчивость |
|------------------|-----------------------|--------------|---|
| N ₂ | 78,084 | Да | — |
| O ₂ | 20,946 | Нет | Медленная с FeO и соединениями углерода |
| Ar | 0,934 | Да | — |
| CO ₂ | 0,033 | Нет | Медленная с силикатами |
| ² He | $6,55 \cdot 10^{-12}$ | Да | — |
| ⁴ He | $5,24 \cdot 10^{-6}$ | То же | — |
| Ne | $18,18 \cdot 10^{-6}$ | То же | — |
| CH ₄ | $2 \cdot 10^{-6}$ | Нет | $CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$ |
| Kr | $1,14 \cdot 10^{-6}$ | Да | — |
| H ₂ | $0,5 \cdot 10^{-6}$ | Нет | $2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$ |
| N ₂ O | $0,5 \cdot 10^{-6}$ | То же | $2N_2O \rightarrow 2N_2 + O_2$ |
| He | $0,087 \cdot 10^{-6}$ | Да | — |

организмов. Содержание элементов в различных видах растений и животных изменяется в довольно широких пределах. Кларковое содержание рассчитано пока только для всей массы живого вещества. При этом в основном в расчетах участвовала фитомасса (масса растительных организмов), которая в биосфере резко преобладает над зоомассой. Данные о среднем содержании ряда химических элементов, наиболее распространенных в живом веществе (см. табл. 1.4; кларки для живого вещества), можно рассматривать как оптимальные для всего живого вещества, хотя для отдельных биологических видов (например, для человека) они могут отличаться от приведенных значений (см. табл. 1.5).

Существует постоянный отток элементов из живого вещества в окружающую среду, который осуществляется в виде газов, водных растворов и залежей минерального сырья. Например, при бактериальном разложении многих органических соединений образуются газы (преимущественно CO_2) и вода. Часть отмерших организмов (в первую очередь компоненты костей животных, раковины моллюсков, еще в теле живого организма состоявшие из минеральных солей) в значительной мере преобразуется в костные остатки (минеральные).

В свою очередь, многие химические элементы, ранее входившие в состав костного вещества биосферы, постепенно переходят в живое вещество. К ним относятся не только главные элементы живых систем O, N, H, C, Ca, Mg, но и те элементы, которые составляют менее 0,001% массы живого вещества, в том числе металлы. Из-за разнообразной жизнедеятельности людей количество этих элементов значительно возросло во всех частях биосферы. В отдельных случаях их концентрация достигла значений, представляющих опасность для здоровья людей. Многие данные о поглощении металлов организмами (в первую очередь растительными) были получены при поиске месторождений полезных ископаемых, для чего проводили химический анализ проб растений (геологоразведка с использованием биогеохимических методов).

Оказалось, что при аномально высокой концентрации отдельных элементов в среде, окружающей и питающей организмы, последние в подавляющем большинстве не могут противостоять вхождению в них этих элементов. При этом существенно повышенная концентрация в организмах одних элементов может вызвать повышение или же понижение концентраций в этих же организмах других элементов, независимо от концентрации последних в окружающей среде [Алексеев, 1969]. Иными словами, аномально высокое содержание в окружающей среде даже одного химического элемента может привести к дисбалансу многих элементов в организме. Аналогично действует на организмы и недостаточная концентрация химического элемента в окружающей среде.

Таким образом, и избыток, и недостаток химического элемента в окружающей среде отрицательно сказываются на состоянии живых организмов, а определенное их содержание может вызвать смерть (летальная доза). Люди давно знали об этом, некоторые химические элементы (и их соединения) использовали в качестве ядов. Для защиты здоровья установлены нор-

мы — безопасные концентрации опасных для здоровья людей химических элементов в окружающей среде, из которой они могут попасть в организм. Имеются сведения о том, что еще в Средние века в Германии были сделаны первые попытки государственного нормирования поступления свинца — тяжелого металла, расположенного много ниже «линии жизни», в человеческий организм. В 1548 и 1577 гг. в этой стране были приняты законы, по которым подмешивание свинца к вину в форме ацетата свинца — «свинцового сахара» (а это делалось для подслащения и улучшения вкусовых качеств) — каралось смертной казнью. Позже там же был принят закон, по которому в оловянной посуде ограничивалось содержание свинца.

Довольно давно люди стали восполнять недостаток определенных химических элементов, поступающих в их организм, для лечения болезней, вызываемых их дефицитом. При расстройстве нервной системы врачи издавна «прописывали бром» (точнее, небольшие дозы солей брома). Во избежание порчи зубов, вызванной недостатком фтора, стали фторировать зубную пасту и питьевую воду. Во всех перечисленных случаях используются только легкорастворимые, а следовательно, и хорошо доступные человеку соединения рассмотренных элементов.

Чрезвычайно важно учитывать, в виде какого соединения данный химический элемент присутствует в среде обитания или непосредственно в продуктах питания организмов (в пище человека). Ведь это во многом определяет:

- состав живого вещества, соотношение в нем разных химических элементов;
- доступность элементов живым организмам (включая человека) и скорость поступления элементов в организмы;
- влияние на организмы изменения концентрации в окружающей среде элементов, даже находящихся в довольно устойчивой в условиях биосферы минеральной форме; так, при изменении почвообразующих пород меняется и растительность. Передаваясь по трофическим цепям, такие изменения могут сказаться и на здоровье человека.

Проблема установления границ безвредных концентраций химических элементов в окружающей и питающей среде довольно давно стояла перед человечеством. Важным фактором развития и существования жизни на Земле, кроме двух рассмотренных (содержание и форма нахождения химических элементов в среде обитания), является распределение химических элементов в среде обитания организмов. Если говорить о жизни на Земле вообще (включая жизнь людей), то геохимической системой, т. е. окружающей средой для всех живых организмов, служат верхние слои земной коры. Рассмотрим распределение химических элементов в верхних слоях земной коры и соответствующие изменения во времени. Для этого были введены новые понятия *абсолютного* и *относительного разброса*, характеризующие сложные неоднородные геохимические системы [Алексеев, 1997].

Абсолютный разброс (АР) представляет собой отношение максимального фонового содержания элемента в одной части неоднородной геохимической системы к минимальному фоновому в другой части этой системы.

В случае земной коры частями этой неоднородной геохимической системы являются участки, сложенные породами разных типов. Вместо фоновых содержаний при изучении рассматриваемой системы нужно использовать кларковые содержания пород различных типов.

Относительный разброс (ОР) представляет собой отношение значений абсолютных разбросов одного и того же элемента в рассматриваемой геохимической системе до и после изучаемых процессов. Можно считать, что в первый период существования планеты Земля ее поверхность была сложена магматическими породами. Следовательно, в этот период ОР каждого элемента характеризовался отношением его кларкового содержания в одном типе магматических пород к минимальному в другом типе магматических пород (см. Приложение 1). По Вернадскому, жизнь на Земле возникла практически одновременно с ее формированием, и можно считать, что в этот период ОР в магматических породах определяли оптимальные колебания содержаний элементов в среде обитания всех живых организмов.

В процессе эволюции и жизнедеятельности эти организмы способствовали выветриванию магматических пород и образованию из них осадочных пород. В результате в геохимической системе — поверхности Земли (в горных породах континентов) изменились значения ОР (Приложение 1). Мерой этих изменений стал ОР. В этот период элементы с большими значениями ОР должны были сильнее воздействовать на развитие жизни и появление мутаций. Такими элементами на континентах можно считать (с учетом их положения относительно линии жизни) Hg, S, Se, N, B [Алексеев, 1997].

Дальнейшие изменения ОР, охватывающие значительные части поверхности Земли, были связаны с формированием региональных геохимических аномалий, рудных районов и узлов. К настоящему времени значение $ОР < 10$ характерно лишь для Bi, W, Au, Br, P, Zn, Ag, I, Be. Если за граничное значение принять 20, то к уже перечисленным элементам надо добавить As, Cd, Ga, Mo, Pb, S, V, Yb, Sn, F и лантаноиды. Резкое увеличение их разброса в результате техногенных процессов может вызвать крайне неблагоприятное воздействие на развитие жизни вообще и на безопасность жизнедеятельности людей.

Антропогенные процессы, приводящие к загрязнению окружающей среды, способствуют глобальному усилению неравномерности распределения химических элементов и возрастанию ОР. При этом наибольшие изменения могут в первую очередь произойти в распределении вышеперечисленных химических элементов с малыми значениями ОР.

Анализируя сказанное о распределении во времени химических элементов в биосфере, можно считать, что:

- изменяющееся распределение элементов обязательно повлияет на жизненные циклы организмов;
- основные изменения ОР, связанные с появлением и площадным развитием донных океанических осадков и осадочных пород, происходили постепенно, эволюционно. Кроме них были и изменения ОР, развивающиеся катастрофически быстро. Они оказывали наибольшее негативное воздействие на существовавшие организмы;

- современные антропогенные процессы существенно влияют на изменение АР. Это необходимо учитывать при решении вопросов, связанных с проблемами безопасности жизнедеятельности.

Подводя итог рассмотрению влияния химического состава среды обитания организмов на развитие этих организмов, можно сделать важные выводы.

- Наиболее опасными для развития живых организмов, а следовательно, и для всех процессов жизнедеятельности являются последствия антропогенной деятельности, приводящие к увеличению неравномерности распределения химических элементов и к значительному возрастанию ОР по отношению к АР в породах и почвах континентов.
- Необходимо учитывать, что районы с повышенным содержанием элементов, расположенных в удалении и ниже «линии жизни», менее благоприятны для жизнедеятельности людей.
- Среди районов с существенно пониженной концентрацией отдельных химических элементов менее благоприятны те, в которых понижены концентрации элементов, находящихся на «линии жизни» или вблизи нее.
- Для человека наиболее опасны резко повышенные и резко пониженные концентрации тех химических элементов, которые присутствуют в окружающей среде, водных растворах, аэрозолях, в виде хорошо растворимых соединений и биогенных соединений в составе продуктов питания.
- Ориентировочно «безвредными» для человека, как и подавляющего большинства живых организмов, могут считаться кларковые содержания химических элементов в горных породах и почвах, в пресных и морских водах, в атмосферном воздухе и живом веществе, представляющем собой продукты питания. Именно в районах с содержаниями элементов, близкими к средним, безопасность жизнедеятельности с точки зрения геохимических особенностей среды обитания людей может считаться наибольшей.

1.3. Биогеохимические циклы элементов

1.3.1. Общая схема биогеохимических циклов

В ходе эволюции на Земле возникла саморегулирующаяся химико-биологическая система (гомеостаз), способная поддерживать благоприятные для существования жизни условия внешней среды. Гипотеза о существовании глобального гомеостаза предполагает наличие в биосфере замкнутых механизмов химико-биологического круговорота веществ и механизмов обратной связи, ответственных за достижение состояния устойчивого равновесия при изменении внешних условий.

Как указывалось выше, связующим звеном между живыми и неживыми компонентами биосферы являются биогенные элементы. Практически все химические элементы (не только биогенные) в экосистемах цир-

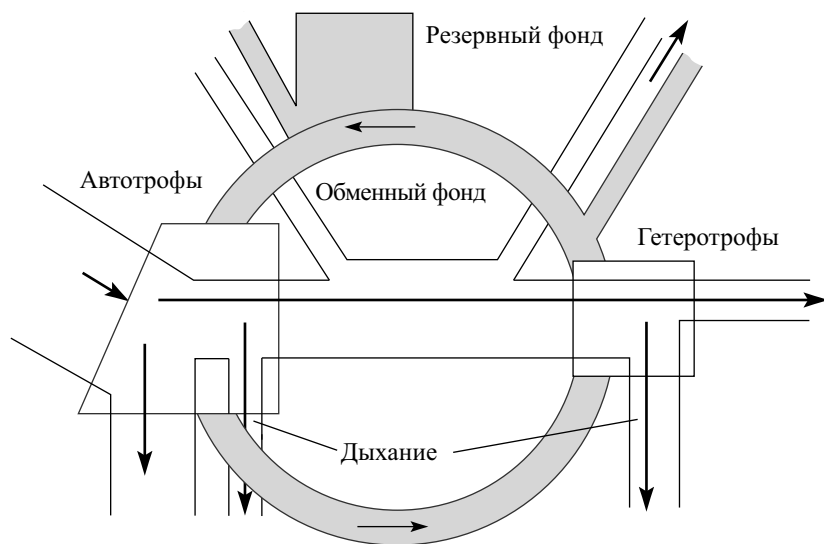


Рис. 1.3. Биогеохимический цикл и поток энергии (по Одум, 1986)

кулируют, переходя из внешней среды в организмы и опять во внешнюю среду. Эти в большей или меньшей степени замкнутые пути называют **биогеохимическими циклами** [Вернадский]. Схема биогеохимического цикла представлена на рис. 1.3.

В каждом биогеохимическом цикле различают два фонда элемента: *резервный* и *обменный (подвижный)*.

Резервный фонд — это большая масса медленно трансформирующихся и перемещающихся веществ, содержащих данный элемент в составе в основном абиотического компонента. Фонд размещен за пределами живых организмов, во внешней среде.

Обменный (подвижный) фонд — меньшая масса вещества (по сравнению с массой резервного фонда), для которой характерен быстрый обмен между организмами и их непосредственным окружением.

Иногда резервный фонд называют «*недоступным*», а активно циркулирующий фонд — «*доступным*».

Если говорить о биосфере в целом, то биогеохимические циклы можно разделить на два основных типа: круговорот газообразных веществ с резервным фондом в атмосфере или гидросфере (океан) и осадочный цикл с резервным фондом в земной коре. Разделение биогеохимических циклов на круговороты газообразных веществ и осадочные циклы основано на том, что некоторые круговороты, например те, в которых участвуют углерод, азот и кислород, благодаря наличию крупных атмосферных или океанических (или же и тех и других) фондов довольно быстро компенсируют различные нарушения. Например, избыток CO_2 , накопившегося в каком-либо месте в связи с усиленным окислением или горением, обычно быстро рассеивается атмосферными потоками. Кроме того, усиленное образование

углекислоты компенсируется ее потреблением растениями и превращением в карбонаты. Поэтому циклы газообразных веществ с их громадными атмосферными фондами можно считать в глобальном масштабе хорошо «забуференными», так как их способность возвращаться к исходному состоянию велика.

Самоконтроль циклов с резервным фондом в литосфере затруднен — они легко нарушаются в результате местных флуктуаций, что связано с малой подвижностью резервного фонда. Явление «забуференности» в этом случае не выражено.

Существование биогеохимических циклов создает возможность для саморегуляции системы, что придает ей устойчивость — постоянный количественный состав по различным химическим элементам.

Неполная замкнутость этих циклов (т. е. неполная сбалансированность составляющих их химических процессов) является важнейшим свойством. Благодаря этому свойству произошло накопление в атмосфере таких газов, как кислород и азот, а также различных химических элементов и их соединений (например, нефти) в литосфере. Однако следует иметь в виду, что эта несбалансированность относительно невелика: часть вещества, выходящего из цикла (перестающего участвовать в химических и биохимических реакциях этого процесса), составляет за год ничтожные доли процента.

В связи с хозяйственной деятельностью человека и вовлечением в окружающую среду продуктов этой деятельности возникают проблемы, обусловленные нарушением природных биогеохимических циклов. Эти нарушения связаны как с изменением баланса в циклах, так и с появлением новых химических соединений, ранее отсутствовавших в естественных процессах. Так, циклы некоторых элементов (азота, серы, фосфора, калия, тяжелых металлов) превратились в настоящее время в природноантропогенные. Они характеризуются значительной незамкнутостью, что приводит к накоплению соединений этих элементов в окружающей среде и соответственно к изменению воздействия на экосистемы.

1.3.2. Биогеохимические циклы основных компонентов биосферы

Рассмотрим биогеохимические циклы главных биогенных элементов. Одним из важнейших является углерод. В общем виде **биогеохимический цикл углерода** представляет собой сложный процесс, который можно рассматривать в двух временных шкалах. Биологический оборот биогенных запасов углерода в биосфере исчисляется временами порядка десятков лет (рис. 1.4). Главный резервный фонд составляет углерод, растворенный в Мировом океане, оперативно доставляемый атмосферой в регионы, где происходит наиболее интенсивное связывание углекислоты в процессе фотосинтеза. Колоссальные количества углерода ежегодно связываются и трансформируются биотой, играющей в этом цикле ведущую роль.

Помимо короткого биосферного цикла углерода существует геологический цикл, продолжительность которого составляет сотни тысяч лет. Он

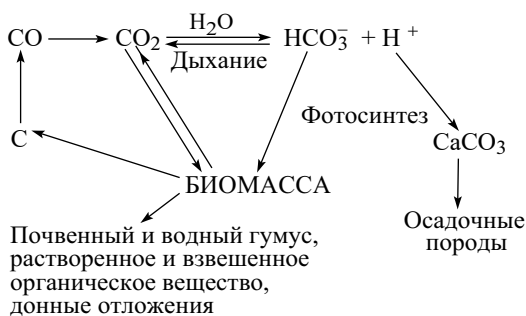


Рис. 1.4. Круговорот углерода в биосфере

может быть упрощенно представлен следующим набором химических превращений:

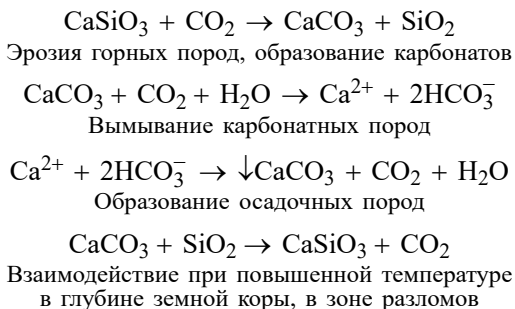


Схема 1.2

Тесно связан с углеродным циклом и цикл кислорода, резервный фонд которого в атмосфере создан исключительно благодаря деятельности биоты. По содержанию в атмосфере кислород второй после азота — 20,95% об. Гораздо большее его количество находится в связанном состоянии в молекулах воды, солях, а также в оксидах и других твердых породах земной коры. Однако к этому огромному фонду кислорода экосистемы не имеют непосредственного доступа. Время переноса кислорода в атмосфере составляет около 2500 лет, если пренебречь обменом кислорода между атмосферой и поверхностными водами.

Механизм круговорота кислорода достаточно прост. Полагают, что молекула кислорода, образующаяся при фотосинтезе, получает один свой атом от диоксида углерода, а другой — от воды; молекула кислорода, потребляемая при дыхании, отдает один свой атом диоксиду углерода, а другой — воде. Таким образом, круговорот кислорода завязан на процессы фотосинтеза и дыхания.

Два главных процесса, постоянно осуществляющихся биотой, — продукция и деструкция органического вещества (фотосинтез и дыхание/брожение) сводятся к чрезвычайно простому уравнению реакции:

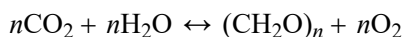


Схема 1.3

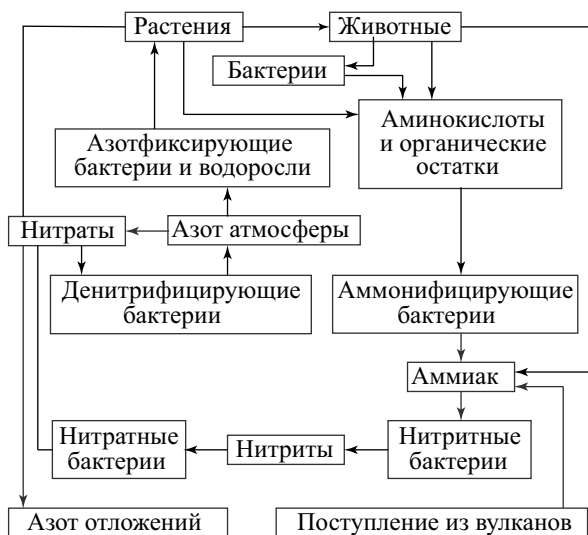


Рис. 1.5. Круговорот азота в окружающей среде

На схеме представлена крайняя степень упрощения, но данная форма записи достаточно наглядно демонстрирует неразрывную связь циклов углерода и кислорода. Помимо этого, биогеохимический цикл кислорода связан с круговоротами практически всех важнейших элементов в окружающей среде, в том числе и с циклом азота.

Цикл азота — пример сложного круговорота газообразных веществ, способного к быстрой саморегуляции. Схема цикла представлена на рис. 1.5.

Азот наиболее распространен на Земле в форме газообразного N_2 атмосферы. И хотя азот — важнейший компонент белков и нуклеиновых кислот, растения не могут непосредственно брать его из атмосферы. Они способны усваивать лишь связанный с кислородом или водородом азот, т.е. переведенный в другие химические формы — аммиак, ионы аммония, нитрат- и нитрит-ионы. Важнейшая часть биогеохимического цикла этого элемента — связывание азота: азотфиксирующими бактериями, в атмосферных процессах, промышленная фиксация.

Другой процесс, имеющий большое значение в цикле азота, — восстановление нитрат-ионов до атмосферного азота. Он осуществляется почвенными анаэробными бактериями — денитрификаторами.

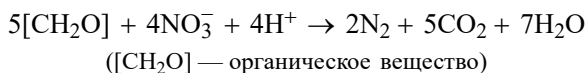


Схема 1.4

Денитрификация — главная причина потерь азота в земледелии (до половины связанного в удобрениях азота уходит в атмосферу).

Воздействие антропогенного фактора на цикл азота велико. Сначала следует отметить роль промышленной фиксации азота (объемы связывае-

мого азота сравнимы с участвующими в природных процессах). Основным методом фиксации — производство аммиака.

Значительное место среди техногенных реакций занимает образование оксидов азота при высокотемпературных процессах:

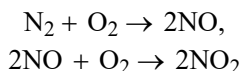


Схема 1.5

Оксиды азота обладают общетоксичным и раздражающим действием. Они участвуют в образовании кислотных дождей и компонентов фотохимического смога (см. схему 1.1).

С оксидами азота могут реагировать свободные радикалы, образующиеся, например, в результате реакций в зоне автомобильного выхлопа:

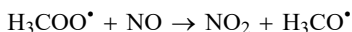


Схема 1.6

По антропогенному воздействию среди азотсодержащих соединений особо следует выделить нитриты и нитраты. В пищевой цепи из них образуются N-нитрозосоединения, в частности нитрозамины, обладающие широким спектром токсического действия:

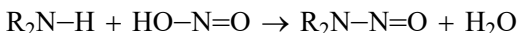


Схема 1.7

Биогеохимический цикл серы имеет весьма своеобразную структуру. В эпоху образования земной коры сера существовала преимущественно в форме сульфидов металлов. Этому способствовали высокая температура и недостаток кислорода в атмосфере. Воздействие появившейся позднее жидкой воды и углекислого газа привело к выделению сероводорода:

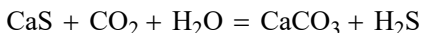


Схема 1.8

При взаимодействии с кислородом, под влиянием серобактерий сероводород окисляется до свободной серы:

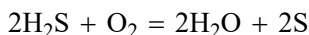


Схема 1.9

При избытке кислорода в результате нескольких последовательных реакций в итоге образуется серная кислота:

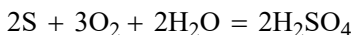


Схема 1.10

Последняя при взаимодействии с карбонатами дает сульфаты:

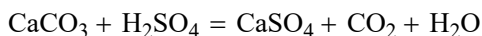


Схема 1.11

Помимо окислительных в биогеохимическом цикле серы реализуются также восстановительные процессы (взаимодействие серосодержащих соединений при повышенных температурах с органическими веществами):

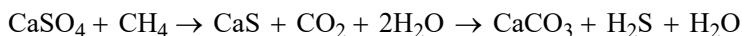


Схема 1.12

Кроме того, при участии растений и животных сера из сульфатов встраивается в состав белка. Последний после гибели организма разлагается, и сера выделяется в виде сероводорода. Таким образом, биогеохимический цикл показан на рис. 1.6.

В естественном биогеохимическом цикле серы окислительные и восстановительные процессы сбалансированы. Техногенная деятельность человека приводит к превалированию окислительных процессов: при выплавке металлов из сульфидных руд, производстве серной кислоты сульфиды постоянно переводятся в сульфаты. Это нарушает существующее кислотно-основное равновесие в окружающей среде и является одной из причин такого бедствия, как кислотные дожди.

Одним из важнейших биогенов является фосфор. Он входит в состав генов и молекул, переносящих энергию внутри клеток. **Цикл фосфора** — это пример простого осадочного цикла с весьма несовершенной регуляцией. Особенностью цикла фосфора является также отсутствие естественных токсичных его соединений.

Соединения фосфора содержатся главным образом в горных породах. В различных минералах фосфор находится в виде неорганического фосфат-иона. Фосфаты растворимы в кислых растворах и бескислородных средах, нелетучи. Растения поглощают фосфат-ионы из водного раствора и включают их в состав различных органических соединений. В них фосфор выступает в форме органического фосфата. Особенностью этих соединений является наличие высокоэнергетической связи P—O—P.

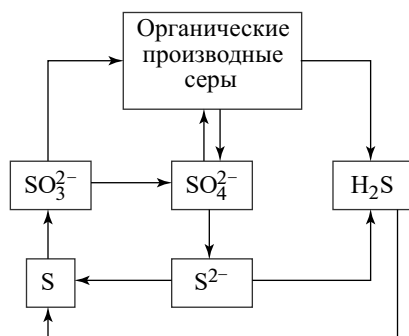


Рис. 1.6. Биогеохимический цикл серы

По пищевым цепям фосфор поступает от растений ко всем прочим организмам экосистемы. При каждом переходе возможно окисление или гидролиз соединений фосфора для получения организмом энергии. Продукты окисления и гидролиза (фосфаты) поступают в окружающую среду, после чего могут снова поглощаться растениями.

Особенность круговорота фосфора можно рассмотреть при сравнении с любым биогеохимическим циклом, имеющим в составе одного из фондов газообразные формы элемента, например углерода. Значительная часть фонда углерода находится в газообразной фазе, в результате чего он способен свободно распространяться в атмосфере. В случае фосфора газовой фазы и свободного перераспределения в экосистеме нет. Попадая в закрытые водоемы, фосфор насыщает и пересыщает систему. Фосфор и другие минеральные биогены циркулируют в системе лишь в том случае, если содержащиеся их отходы жизнедеятельности откладываются в местах поглощения данного элемента. В естественных экосистемах подобное равновесие соблюдается. Это касается как органической, так и чисто минеральной форм фосфора. Горные породы, содержащие фосфаты, подвергаются эрозии, высвобождая последние в экосистемы. Часть фосфатов попадает в море, частично отлагаясь в мелководных осадках, а частично теряясь в глубоководных. Схематично круговорот фосфора можно представить следующим образом (рис. 1.7).

Деятельность человека приводит к нарушению естественного цикла фосфора. Продукты жизнедеятельности человека, содержащие фосфор, сбрасываются в водоемы и, пересыщая их этим элементом, вызывают эвтрофикацию.

Особую роль в биогеохимическом цикле фосфора играют антропогенные источники его соединений в биосфере. Важнейшим источником на-

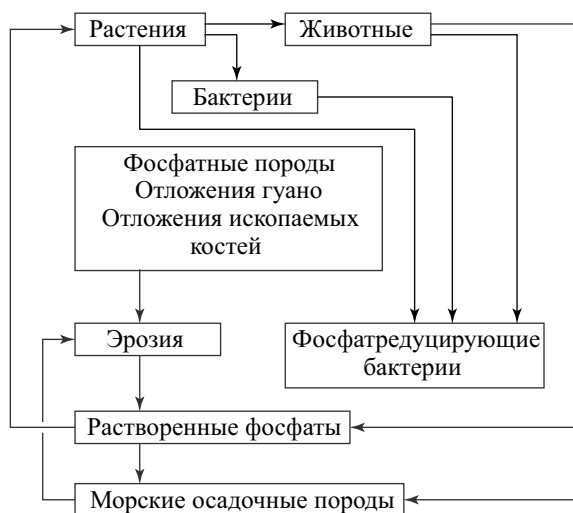


Рис. 1.7. Биогеохимический цикл фосфора

копления этого элемента в окружающей среде являются фосфатсодержащие детергенты (см. разд. «Гидросфера»). Подсчитано, что человеческие экскременты дают только 30% фосфата сточных вод, а 60% поступают в них с детергентами.

Как указано выше, особенностью цикла фосфора является отсутствие естественных токсичных веществ на его основе. Токсичные соединения фосфора имеют антропогенное происхождение: фосфорорганические соединения, так же как и хлорорганические, достаточно давно используются как пестициды, боевые отравляющие вещества и др. (см. разд. 2.3.2.5). Механизм токсического действия большинства фосфорорганических соединений основан на их способности ингибировать фермент ацетилхолинэстеразу (см. разд. 1.5.1). Этот фермент разрушает ацетилхолин (один из главных нейромедиаторов человека) после передачи нервных импульсов от одного нервного волокна к другому в синапсах. Когда фермент ингибирован, ацетилхолин накапливается в синаптической щели. Это приводит к нарушению функций нервной передачи и соответственно к смерти. Именно этот механизм положен в основу действия ряда боевых отравляющих веществ (зарин, зоман, V-газы).

Искусственные соединения фосфора весьма неустойчивы в биосфере и участвуют во многих абиотических и биотических процессах.

Помимо циклов элементов важнейшим в глобальном масштабе считается **круговорот воды** — необходимого для жизни соединения (рис. 1.8). Для нее характерен небольшой, но весьма подвижный фонд в атмосфере, высокочувствительный к нарушениям, которые вызываются деятельностью человека и которые могут влиять на погоду и климат.

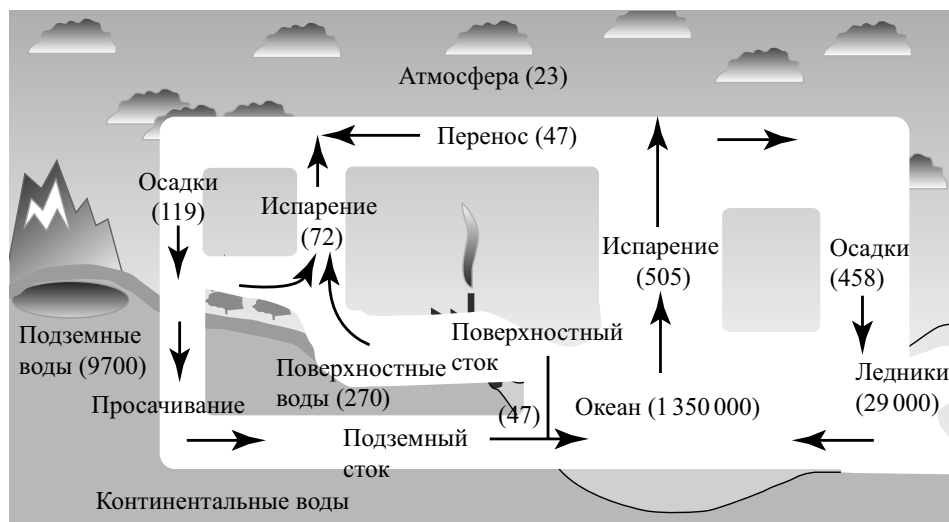


Рис. 1.8. Резервуары и круговорот воды на Земле. Объемы резервуаров в 10^{12} м^3 , потоки — в $10^{12} \text{ м}^3/\text{год}^{-1}$

Несмотря на то что вода участвует в химических реакциях, из которых складается и фотосинтез, большая часть потока воды, проходящего через экосистему, связана с испарением, транспирацией (испарение растениями) и выпадением осадков.

Круговорот воды, или гидрологический цикл, как и любой другой круговорот, приводится в движение энергией. Поглощение световой энергии жидкой водой представляет собой главную точку, в которой источник энергии сопряжен с круговоротом воды. По оценкам, около трети всей поступающей на Землю солнечной энергии затрачивается на приведение в движение круговорота воды.

Более 90% имеющейся на планете воды связано в горных породах, образующих земную кору, и в отложениях (льда и снега) на поверхности Земли. Эта вода вступает в происходящий в экосистеме гидрологический цикл очень редко: лишь при вулканических выбросах водяных паров. Таким образом, большие запасы воды, имеющиеся в земной коре, вносят весьма незначительный вклад в передвижение воды вблизи поверхности Земли, составляя основу резервного фонда этого круговорота.

Фонд воды в атмосфере невелик (составляет около 3%). Вода, содержащаяся в воздухе в виде пара в любой данный момент, соответствует в среднем слою толщиной 2,5 см, равномерно распределенному по поверхности Земли. Количество осадков, выпадающих за год, составляет в среднем 65 см, что в 25 раз больше того количества влаги, которое содержится в атмосфере в любой данный момент. Следовательно, водяные пары, постоянно содержащиеся в атмосфере, так называемый атмосферный фонд, ежегодно совершают круговорот 25 раз. Соответственно время переноса воды в атмосфере равно в среднем двум неделям.

Содержание воды в почве, реках, озерах и океанах в сотни тысяч раз больше, чем в атмосфере. Однако она протекает через оба эти фонда с одинаковой скоростью, поскольку испарение сбалансировано с выпадением осадков. Среднее время переноса воды в ее жидкой фазе по поверхности Земли, равное 3650 годам, в 105 раз больше, чем время ее переноса в атмосфере.

1.4. Химический аспект антропогенного воздействия на окружающую среду

Воздействие человека на природу — естественный процесс, так как любой организм может существовать и развиваться только за счет использования материально-энергетических возможностей окружающей его среды. Это воздействие уже не раз приводило к экологической напряженности и даже кризисам, но не было настолько глобальным, чтобы грозить экологической катастрофой и гибелью всей биосферы.

В XX в. произошел количественный скачок в масштабах этого воздействия, приведший к качественным изменениям во взаимоотношениях человека и биосферы. Человек превратился в решающую силу, воздействующую на все природные процессы, на все экологические компоненты биосферы

даже в тех случаях, когда его деятельность прямо не направлена на них. Многие биологические виды вымирают или находятся в угнетенном состоянии из-за того, что деятельность человека слишком быстро изменила те условия среды, к которым они были генетически приспособлены. Из всех экологических факторов все большее значение начинает приобретать антропогенный фактор, т.е. влияние человеческой деятельности. Это влияние распространяется на все важнейшие компоненты биосферы: атмосферу, водные ресурсы, почву, недра, животный и растительный мир. К превалирующим аспектам воздействия человека на окружающую среду относится химический. На современном этапе развития масштаб воздействия антропогенных факторов в круговороте многих веществ, в том числе токсичных, сопоставим с природным, а порой и превосходит его.

В связи с хозяйственной деятельностью человека и вовлечением в окружающую среду техногенных продуктов этой деятельности возникают проблемы, обусловленные нарушением природных биогеохимических циклов. Эти нарушения связаны как с изменением баланса в циклах, так и с появлением новых химических соединений, ранее отсутствовавших в естественных процессах. Так, циклы некоторых элементов (например, азота, серы, фосфора, калия, тяжелых металлов) превратились в природноантропогенные, характеризующиеся значительной незамкнутостью. Это приводит к накоплению элементов и соответственно к изменению их воздействия на экосистемы.

Примером может служить ртуть — один из лидеров группы металлов, представляющих наибольшую опасность для людей. До индустриальной эры ртуть оказывала на жизнь организмов незначительное воздействие, так как ее концентрация в природе мала и подвижность в биосфере низка. Из схемы круговорота ртути (рис. 1.9, запасы и перемещения выражены соот-



Рис. 1.9. Схема круговорота ртути [Wollast et al, 1975]. Запасы выражены в сотнях тонн, перемещения — в сотнях тонн в год. В скобках указана природная составляющая, вне скобок — антропогенная

ветственно в сотнях тонн и сотнях тонн в год) следует значительное отличие современного состояния от ее круговорота до появления человека (последнее показано в скобках).

Благодаря деятельности человека возникли два новых потока — разработка и выбросы. Поток ртути в атмосферу увеличился по сравнению с доиндустриальным периодом на 60%. Образовались многочисленные зоны ее повышенной концентрации в биосфере. Все это указывает на существенный вклад антропогенного фактора в цикл данного элемента.

Другим важным химическим аспектом воздействия человека на окружающую среду является появление новых веществ, зачастую с непредсказуемыми свойствами. В настоящее время известно более 10 млн искусственных соединений; сотни тысяч находят применение в повседневной деятельности человека и около 10 тыс. производятся в количествах более 500 кг/год. В результате активного развития техносферы в окружающей среде циркулирует большое количество **ксенобиотиков** (посторонних для живых организмов веществ), в том числе весьма ядовитых. Кроме того, превращения химических соединений в биосфере могут приводить к образованию новых веществ различной степени токсичности и, следовательно, к усложнению экологической ситуации. В результате всех этих процессов компоненты биосферы сталкиваются с неизвестными ранее факторами (например, соединения со связью C—Cl, для которых отсутствует селективный механизм утилизации, концентрация ранее рассеянных элементов и др.).

Стремление ученых лучше понять связь между свойствами химикатов и их воздействием не только на человека, но и на природные биоценозы привело к возникновению новой отрасли науки об окружающей среде — *химической экотоксикологии*. Среди ее задач особо следует выделить изучение воздействия естественных и искусственных химических соединений на клетку, отдельный орган и организм в целом, популяцию, природные экосистемы, воспринимаемые как единое целое.

Под *вредным воздействием*, наносимым соответствующей системе, в экотоксикологии понимают:

- явные изменения обычных колебаний численности популяции;
- долгосрочные или необратимые изменения состояния экосистемы.

К важнейшим задачам экотоксикологии относятся также выявление степени вредного воздействия (в качественном и количественном отношении) на систему и разработка восстановительных мероприятий. Возможные последствия и формы вредного воздействия химических веществ можно классифицировать в соответствии с диаграммой, приведенной в табл. 1.8.

Решение подобных проблем невозможно без понимания закономерностей взаимодействия живых организмов с окружающей средой, распространения, распределения и трансформации токсичных соединений в изменчивых условиях внешней среды, а также без установления связи между строением и биологической активностью, в частности токсичностью.

В химической экотоксикологии используется ряд специфических терминов.

Таблица 1.8. Схема возможных последствий воздействия химических продуктов на экосистемы

| Возрастание степени вредного воздействия | Возможные последствия и формы вредного воздействия химических веществ | Примеры |
|--|--|---|
|  | Полное разрушение экосистемы в результате выпадения целостной интактной структуры (биотопа) и ее функций (биоценоза) | Уничтожение мангровых лесов в результате применения гербицидов в качестве химического оружия в войне во Вьетнаме |
| | Глубокие изменения биотопа | Засоление пресноводных биотопов; «современное ухудшение состояния лесов» |
| | Постоянное загрязнение биотопов | Эвтрофикация рек и озер в результате попадания в них значительных количеств растворенных и связанных соединений азота и фосфора |
| | Массированные загрязнения | Загрязнение побережья и эстуариев рек нефтью при авариях танкеров |
| | Широко распространившееся уменьшение видового разнообразия организмов | Использование пестицидов и удобрений в аграрных экосистемах |
| | Направленное уничтожение отдельных видов растений и животных | Альгицидные, фунгицидные, акарицидные, гербицидные, инсектицидные мероприятия, в особенности в урбанизированных экосистемах |

Экотоксикантом называют токсичное и устойчивое (**персистентное**) в условиях окружающей среды вещество, способное накапливаться в организмах до опасных уровней концентраций. Чужеродные для организмов химические вещества, не входящие в естественный биотический круговорот и, как правило, прямо или косвенно порожденные человеческой деятельностью, называют ксенобиотиками (с этим термином мы встречались выше). Попадая в ту или иную экосистему, они могут вызывать гибель образующих ее организмов, аллергические реакции, снижение иммунитета, изменение наследственности, нарушения естественного хода природных процессов.

Персистентным, т. е. обладающим нежелательной химической устойчивостью, согласно определению IUPAC (1971), называют вещество, которое

продолжает существовать в окружающей среде в измененных количествах в идентифицируемой форме. Вещество является персистентным, даже если оно быстро разлагается в природных условиях, но при этом образует устойчивый продукт. Примером последнего может служить превращение в процессе гидролиза весьма неустойчивого инсектицида бромфоса в более стойкий пестицид 1,4-дихлор-3-бромфенол:

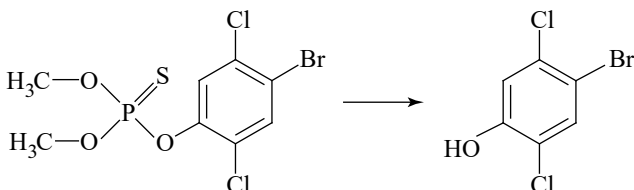


Схема 1.13

Биомагнификацией называют накопление химиката в тканях организмов в процессе питания, тогда как термином **биоконцентрирование** обозначают накопление того или иного химического соединения из окружающей среды без учета его поступления с пищей. Первой стадией биоконцентрирования обычно служит проникновение вещества через покровные ткани (этот путь особенно важен для водных организмов), с вдыхаемым воздухом и т. п.

Под **биоаккумуляцией** (или **бионакоплением**) понимают суммарный эффект биоконцентрирования и биомагнификации, а термином **экологическая магнификация** (в отечественной литературе часто используют термин **биоумножение**) обозначают процесс увеличения концентрации химического соединения в организмах при переходе от низших трофических уровней данной экосистемы к высшим.

Бионакопление и экологическая магнификация могут быть проиллюстрированы на рис. 1.10 и в табл. 1.9.

Первичные продуценты (организмы, создающие органическое вещество из неорганических соединений; фитопланктон в приведенном примере) получают и концентрируют загрязняющие вещества, рассеянные в биотопе

Таблица 1.9. Биоаккумуляция пестицида ДДТ (дуст, 2,2,2-трихлор-1,1-бис-*пара*-хлорфенилэтан; один из наиболее известных пестицидов, инсектицид) по ступеням пищевой пирамиды (в воде Мирового океана)

| Ступень | Относительная концентрация |
|-----------------|----------------------------|
| Вода | 1 |
| Фитопланктон | 130 000 |
| Зоопланктон | 700 000 |
| Рыба | 7 млн |
| Рыбоядные птицы | 70 млн |

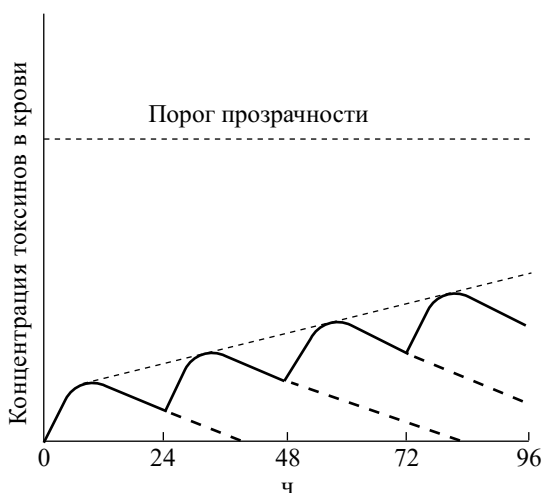


Рис. 1.10. Схема накопления токсинов в организме при суточном потреблении и при биологическом периоде полувыведения 24 ч

(в данном случае в воде). Накопление их зоопланктоном и рыбами является результатом биоконцентрирования и биомagniфикации.

Механизмы и природа воздействия различных соединений антропогенного происхождения на живые организмы рассмотрены ниже.

1.5. Химические аспекты взаимодействия живых организмов с окружающей средой

Как показано во введении, фундаментальные принципы осознания и решения стоящих перед человечеством природоохранных и природопользовательских проблем формируются экологией — учением о взаимоотношениях между живыми организмами и средой их обитания. Базисом понимания того, как реализуются законы взаимодействия составных частей экосистем — организмов и компонентов окружающей среды, является установление механизмов этих процессов.

В ходе эволюции биосферы (в части биохимической эволюции) ограничения, налагаемые химическим составом внешней среды, в значительной степени определили природу и механизмы функционирования выживших организмов. Развитие живого существа регулируется на молекулярном уровне и протекает за счет большого числа биохимических реакций. Большинство свойств живых организмов, в том числе определяющих функционирование экосистем, в значительной степени зависят от характера биохимических процессов. Отсюда следует и существенное влияние последних на приспособление в условиях изменяющихся параметров окружающей среды. Особенно это относится к воздействию на организмы ксенобиоти-

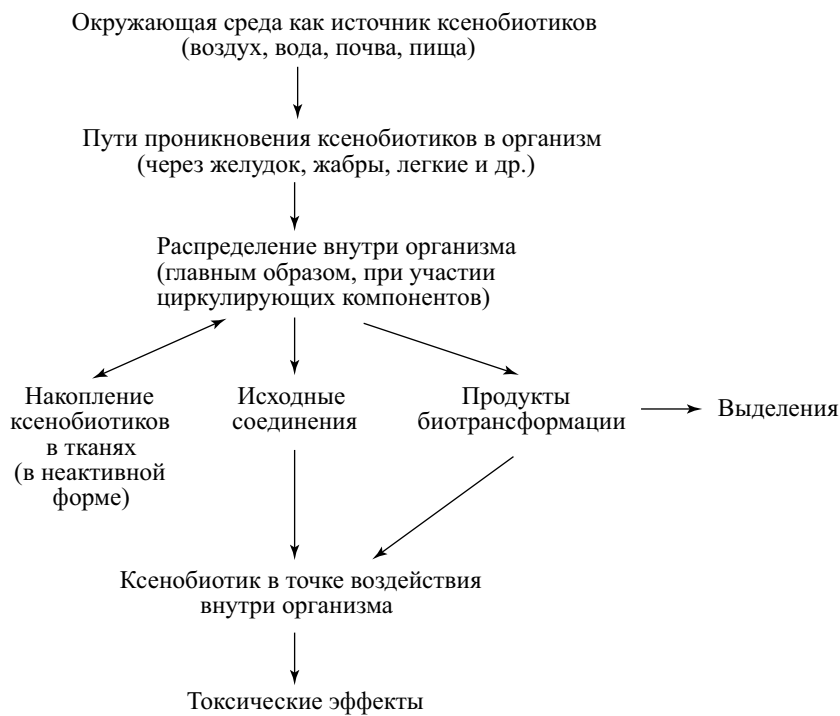


Рис. 1.11. Основные пути проникновения, превращения и воздействия ксенобиотиков в живых системах

ков, основные пути проникновения, превращения и воздействия которых в живых системах представлены на рис. 1.11.

Взаимодействие с окружающей средой и живыми организмами носит в значительной степени характер химического обмена. Можно выделить *два основных вида влияния химических соединений*, попадающих в живой организм, на его функционирование: изменение характеристик биохимических процессов (например, их скорости) и изменение нормальных связей между биохимическими процессами и свойствами организма (например, изменение поведения). Первый вид влияния является основным для фармакологии: действие препаратов должно не вызывать новые процессы, а изменять динамику уже существующих в организме. Смена же характера реакций может привести к смене поведения, нарушению процессов жизнедеятельности и др. Так, отравление ртутью, связанное с изменением природы биохимических превращений, приводит к характерным симптомам, в частности, к бессвязной и невнятной речи. Последним, кстати, отличался Сумасшедший шляпник — персонаж знаменитой сказки Л. Кэрролла «Алиса в стране чудес». И это не случайно. При производстве фетровых шляп в те времена шерсть опускали в раствор нитрата ртути, чтобы она становилась мягче. Ртуть попадала в организм работников и приводила к печальным последствиям — к нарушению походки, дрожи, психическим расстройствам.

Тесная связь внешнего химического окружения, биохимических процессов, поведения и взаимодействия живого организма с другими компонентами экосистемы, установившаяся в ходе эволюционного процесса, является существенным фактором выживания. Изменение одного из указанных параметров вызывает изменение других.

Для адекватного подхода к оценке характера изменения необходимо изучение молекулярных механизмов воздействия различных веществ, в том числе и антропогенных загрязнителей, на физиологические процессы в клетке и экосистеме.

Особенность воздействия факторов химического окружения заключается в том, что организмы способны без вреда для себя переносить присутствие определенных количеств отрицательно влияющих на жизнедеятельность веществ как природного, так и антропогенного происхождения. Содержание их, ниже которого болезненные реакции не наблюдаются, называют **пороговым уровнем**. При больших количествах проявляются последствия для здоровья. Они зависят как от концентрации вещества, так и от длительности его воздействия (экспозиции). При короткой экспозиции переносимы более высокие уровни загрязнителей, т.е. пороговые для них значения могут быть выше при коротком воздействии и понижаться при более длительном (рис. 1.12).

Существует несколько исключений. У соединений, способных к биоаккумуляции, пороговые уровни очень низки, а у радиоактивных веществ, по мнению большинства ученых, он нулевой. Это означает, что любое, даже самое краткосрочное их воздействие может причинить вред.

Адаптация к разнообразным химическим факторам окружающей среды происходит двумя путями. Первый путь, обеспечивающий в том числе

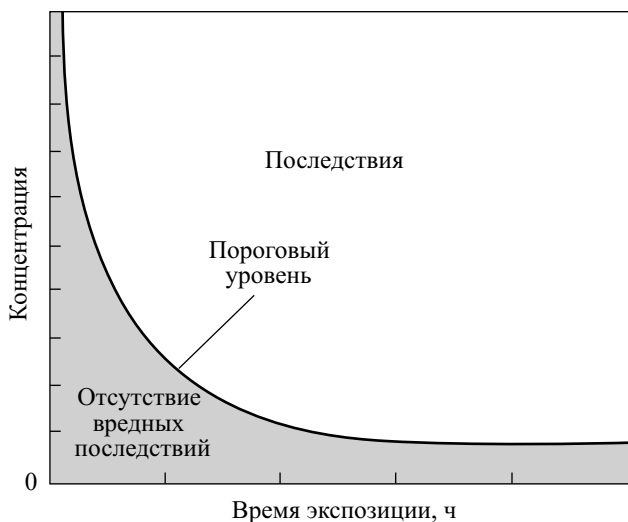


Рис. 1.12. Влияние концентрации загрязнителя и времени воздействия на жизнедеятельность организма

устойчивость к разнообразным токсинам, носит наследственный характер и ведет свое начало от организмов, которые появились на Земле в экстремальных природных условиях. Другой путь связан с созданием биохимических механизмов, обеспечивающих устойчивость к воздействию химических факторов. Синтезируемые некоторыми организмами внутриклеточные полимеры связывают и удаляют из клетки ионы различных металлов (Cd, Cu, Ni, Co). Ферментативное окисление или восстановление токсичных загрязняющих веществ, попадающих внутрь клетки, может переводить их в менее токсичные формы и т.д.

Исследование биохимических основ токсичности и устойчивости живых организмов к действию химических факторов окружающей среды очень важно для адекватной оценки возможных экологических последствий тех или иных антропогенных воздействий. Для этого необходимо изучение принципов транспорта и превращения химических соединений в живых клетках, воздействия различных токсикантов и физических факторов на внутриклеточные процессы и на межклеточную информационную систему. Это нельзя понять без знания основных процессов жизнедеятельности.

1.6. Принципы транспорта и превращения химических соединений в живых клетках

1.6.1. Механизмы действия химических соединений на внутриклеточные процессы

Клетка — основная единица живого объекта. Она отделена от внешней среды плазматической мембраной, ограничивающей и регулирующей диффузию ионов и молекул из внешней среды во внутреннее пространство клетки и обратно, обеспечивающей взаимодействие с соседями, проведение электрических сигналов в нервных и мышечных волокнах. Мембраны не только отделяют клетку от внешней среды, но и создают ее архитектуру. Действие любого внешнего химического соединения на внутриклеточные процессы так или иначе связано с проникновением его внутрь клетки. В основе биохимии окружающей среды лежат процессы, определяющие транспорт элементов через клеточные мембраны. Физические и химические параметры, такие как pH, температура, окислительно-восстановительные условия и природа загрязняющего вещества, сильно влияют на механизм транспорта и токсичность загрязнителя. Кроме того, клетки, являясь сложной химико-биологической системой открытого типа, обмениваются с внешней средой веществами, участвующими в поддержании процессов жизнедеятельности, и информационными экстраметаболитами.

В живых системах реализуются разнообразные механизмы транспорта для различных соединений. Нейтральные жирорастворимые молекулы проходят через мембрану путем простой диффузии в направлении градиента концентрации. В случае гидрофильных молекул малых размеров ($r <$

4 \AA) — H_2O , H_2O_2 , метанол, мочеви́на и др. — возможна фильтрация через мелкие поры (каналы) в мембране. Для отдельных клеток обмен с внешней средой может осуществляться также путем молекулярного *пиноцитоза* и *экоцитоза* — образования вакуоли или микрокапли внеклеточной жидкости. Аналогичный процесс переноса твердых частиц через мембрану называют *фагоцитозом*. Специфический (селективный) характер имеет широко используемый в природе так называемый *активный транспорт*, когда вещество определенной структуры переносится через мембрану с помощью специальных ферментов-переносчиков (*трансфераз*) против градиента концентрации или электрохимического потенциала. Этот процесс требует затраты энергии в виде АТФ. Благодаря активному транспорту в клетке концентрируются вещества, находящиеся во внешней среде в низких концентрациях. Этот механизм поддерживает и контролирует оптимальный состав внутриклеточной среды.

Активный перенос осуществляется, в частности, в случае ионов Na^+ , K^+ и Cl^- . При этом действует своего рода «ионный насос», откачивающий ионы Na^+ из клетки. Так, активность нервных и мышечных клеток связана с изменением ионной проницаемости мембран в отношении Na^+ , K^+ . Проницаемость мембраны управляется с помощью ацетилхолина (см. ниже), проникающего в мембрану мышечной клетки в месте стыковки с нервным окончанием.

Проникающие в клетку соединения могут участвовать или вмешиваться в обмен веществ, представленный на схеме 1.14 (в качестве «пищи» — органического топлива — клетка использует жиры, углеводы и белки).

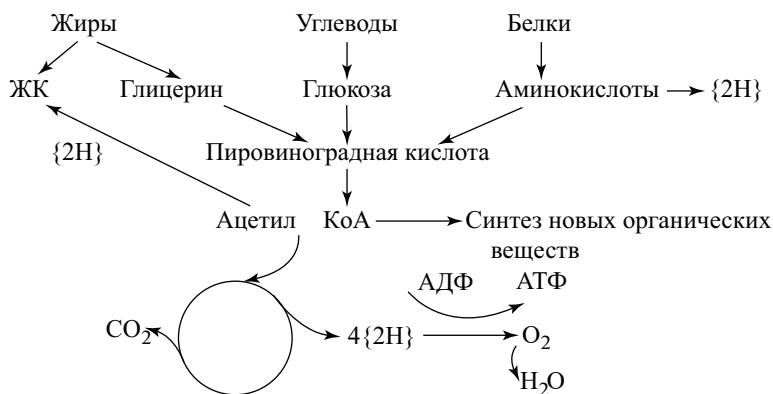


Схема 1.14

Рассмотрим связь внешнего химического окружения, биохимических процессов, поведения и взаимодействия живого организма с другими компонентами экосистемы на примере биохимических реакций, реализующихся в нервной системе. Существенной причиной изменения поведения является трансформация нейрoхимических процессов, протекающих в нервной системе, тонкая организация которой обеспечивает возможность осуществления множества таких преобразований. Активные процессы, идущие

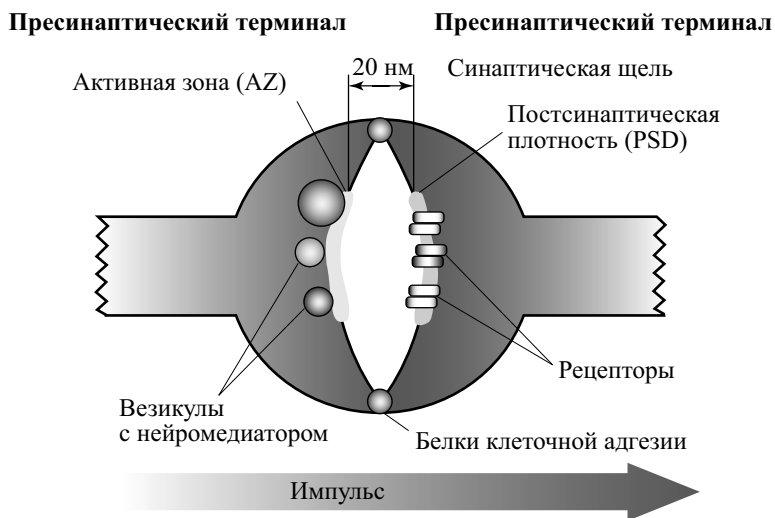


Рис. 1.13. Строение синапса

между клетками, являются результатом переноса особых нейрохимических веществ (так называемых *нейротрансмиттеров* или *нейромедиаторов*) и протекают в присутствии биологических катализаторов — ферментов (энзимов). Специализированные образования, обеспечивающие передачу информации от нейрона к нейрону (или между нейронами и сенсорными клетками или клетками мышцы/железы), называются *синапсами* (рис. 1.13). Термин «синапс» происходит от слова «синаптеин» (от греч. «syn» — «вместе» и «haptein» — «скреплять»), предложенного Чарльзом Скоттом Шеррингтоном.

Синапсы функционально асимметричны, т. е. передают информацию от пресинаптических клеток к постсинаптическим. Высвобождение нейромедиатора включается при достижении нервного импульса пресинаптической мембраны (рис. 1.14, а). На постсинаптической мембране расположены специальные чувствительные образования — рецепторы, воспринимающие раздражение и преобразующие физическую или химическую энергию раздражителей в электрические импульсы. Так, *хеморецепторы* — это молекулы или комплексы, способные распознавать специфические химические агенты путем связывания и реагировать на них передачей сигнала внутрь своей клетки. Таким образом, рецепторы на противоположной стороне синаптической щели взаимодействуют с нейромедиатором, формируя сигнал либо воздействие (рис. 1.14, б). Завершение передачи сигнала обеспечивается разрушением нейромедиатора или его повторным захватом (рис. 1.14, в).

Некоторые нейромедиаторы, например ацетилхолин и пептиды, разрушаются без повторного захвата. Часть ацетилхолина — холин — может использоваться повторно для синтеза ацетилхолина. Пептидные нейромедиаторы полностью расщепляются до аминокислот, которые используются для построения новых молекул нейромедиатора. Среди возбуждающих нейро-

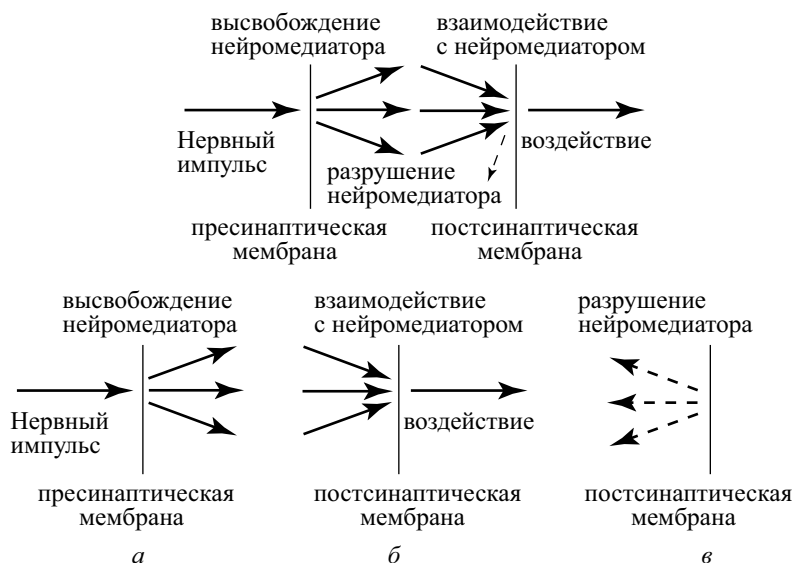


Рис. 1.14. Функционирование синапса

трансмисмиттеров наиболее изучены норадреналин и ацетилхолин. Рассмотрим процессы с их участием подробнее.

Норадреналин — главный симпатический нейромедиатор центральной и симпатической нервной системы. Функция норадреналина характеризуется ответом «борьба-или-бегство». При этом повышается артериальное давление, расширяются зрачки, повышается частота сердечных сокращений.

Норадреналин синтезируется из предшественников в несколько этапов (схема 1.15):

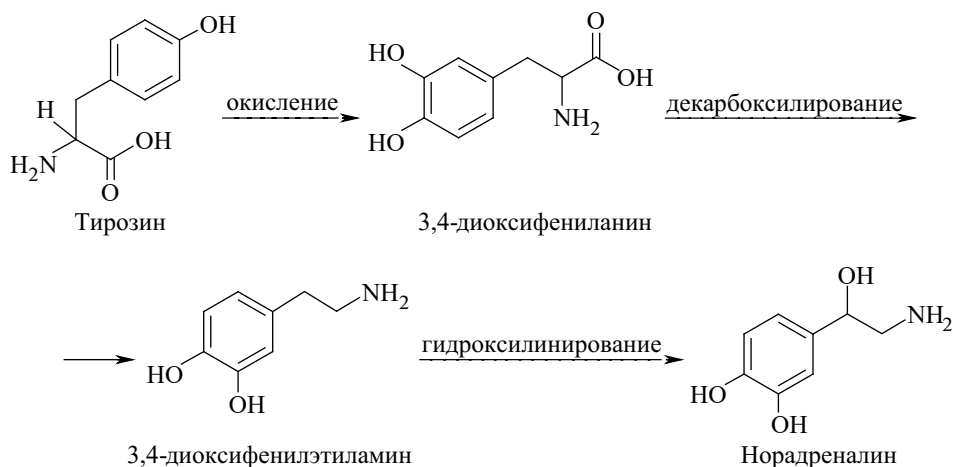


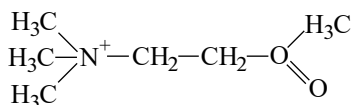
Схема 1.15

- 1) окисление тирозина (образуется 3,4-диоксифенилаланин — ДОФА);
- 2) декарбоксилирование ДОФА (образуется 3,4-диоксифенилэтиламин или дофамин);
- 3) гидроксилирование дофамина (образуется норадреналин).

Проникновение нейромедиатора под воздействием нервного импульса в синаптическую щель приводит к воздействию на постсинаптическую мембрану. Воздействие прекращается, когда происходит возвращение норадреналина в пресинаптическую мембрану или его разрушение.

У млекопитающих норадреналин разрушается до различных метаболитов:

- 1) норметанефрин посредством фермента катехол-*O*-метилтрансферазы;
- 2) 3,4-дигидроксиминдальная кислота посредством фермента моноаминоксидазы;
- 3) 3-метокси-4-гидроксиминдальная кислота посредством фермента моноаминоксидазы;
- 4) 3-метокси-4-гидроксифенилгликол посредством фермента моноаминоксидазы.



Ацетилхолин — нейротрансмиттер периферической и центральной нервной системы. Синтезируется из холина и ацетилкоэнзима А при участии цитоплазматического энзима холинацетилазы (холинацетилтрансферазы). Накапливается ацетилхолин в синаптических пузырьках (везикулах, рис. 1.13). В каждом из них находится несколько тысяч молекул ацетилхолина. Нервные импульсы вызывают высвобождение ацетилхолина из везикул в синаптическую щель. На постсинаптической мембране ацетилхолин связывается со специфическими макромолекулами — рецепторами, изменяет ее электрический потенциал и тем самым участвует в формировании импульса. После передачи нервного импульса, выполнив свою роль, ацетилхолин должен быть снят с рецептора. Это осуществляется путем гидролиза ферментом ацетилхолинэстеразой с образованием холина и уксусной кислоты (схема 1.16). Ресинтез ацетилхолина из этих фрагментов происходит под действием другого фрагмента — ацетил-коэнзима-А.

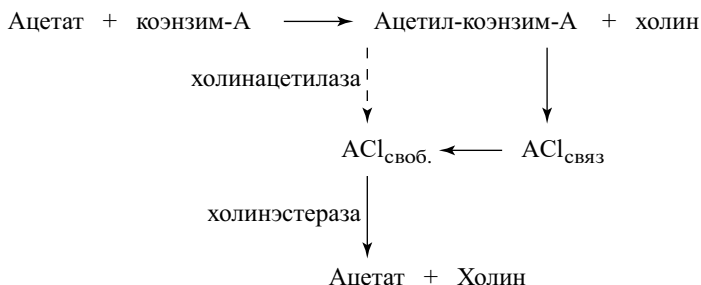


Схема 1.16

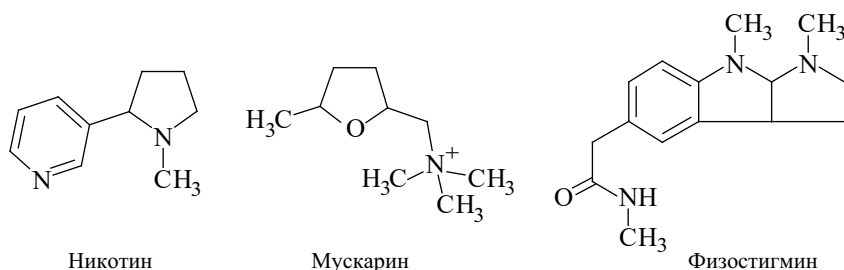


Рис. 1.15. Алкалоиды — структурные аналоги ацетилхолина

Химические соединения, попадающие в организм из внешней среды, могут изменять ход биохимических реакций, влияя на количество вещества в каком-либо звене процесса или изменяя уровень активности энзима на той или иной стадии биохимических превращений. Разнообразные вещества могут воздействовать на следующие процессы, имеющие отношение к синаптической передаче, например:

- синтез ацетилхолина;
- высвобождение медиатора (например, карбахолин усиливает выделение ацетилхолина на уровне пресинаптических окончаний, а ботулиновый токсин препятствует высвобождению медиатора);
- взаимодействие ацетилхолина с холинорецепторами;
- энзиматический гидролиз ацетилхолина;
- захват пресинаптическими окончаниями холина, образующегося при гидролизе ацетилхолина (например, гемихолиний, который угнетает нейрональный захват — транспорт холина через пресинаптическую мембрану).

Таким образом, блокировка рецепторов, участвующих в процессе ферментов, естественным токсином или ксенобиотиком приводит к нарушению описанного цикла.

Для того чтобы ксенобиотик мог связываться с конкретным рецептором или другой биологической молекулой, он должен обладать определенным структурным сходством с метаболитом организма, например нейромедиатором. Так, целый ряд природных и искусственных соединений имеют определенное структурное свойство с ацетилхолином: наличие замещенной аминогруппы и отстоящей от нее на расстояние 0,7 нм другой полярной группы (например, атом кислорода гидроксильной или сложноэфирной группировки, атом азота пиридинового кольца). Из естественных структур к ним можно отнести алкалоиды никотин, мускарин и физостигмин (рис. 1.15).

Эти соединения способны присоединяться к рецептору постсинаптической мембраны, блокируя их функционирование.

Другим примером может служить воздействие фосфорорганических соединений, ингибирующих фермент ацетилхолинэстеразу и тем самым препятствующих гидролизу ацетилхолина. Последний накапливается в синаптической щели, что приводит к нарушению функций нервной передачи и соответственно к смерти.

1.6.2. Воздействие химических соединений на живой организм с учетом биотрансформации

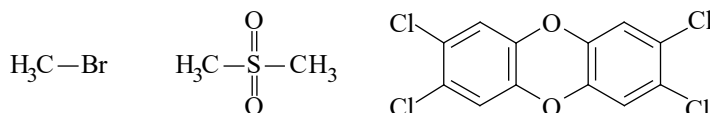
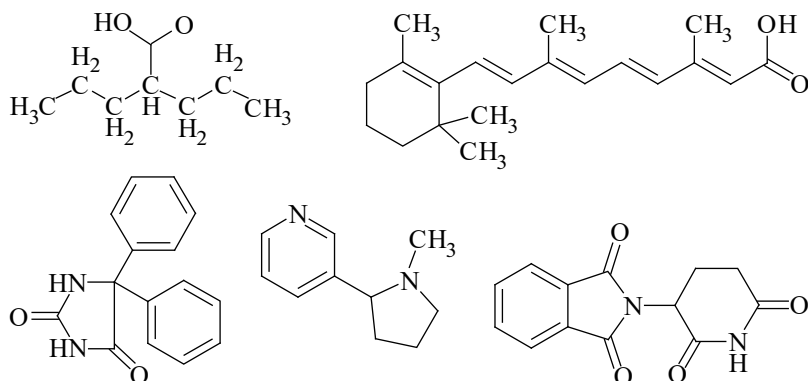
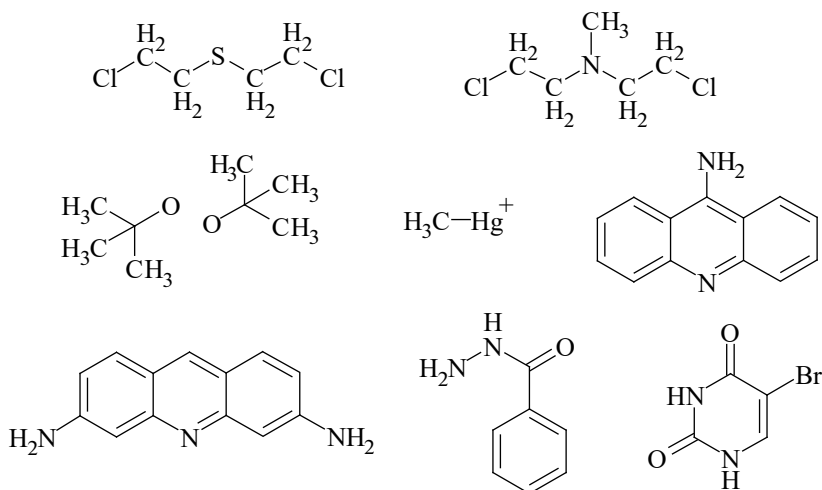
В общем виде воздействие загрязняющих веществ как природного, так и антропогенного происхождения на живой организм подразделяется на три типа: *цитотоксическое*, *тератогенное* и *генетическое*. Примеры химических соединений, оказывающих указанные типы воздействий, представлены на рис. 1.16–1.18.

В основе *цитотоксического воздействия* лежит изменение проницаемости клеточных мембран, нарушение функциональных свойств ферментативных систем клеток. К токсикантам этого действия принято относить химические соединения, нарушающие клеточный обмен веществ, прежде всего из-за их высокой алкилирующей способности, а также вещества, извращающие обмен веществ за счет резкой индукции ряда ферментных систем. *Тератогенное воздействие* связано с нарушением действия генов без влияния на наследственные структуры клетки и организма. В основе *генетического воздействия* лежит изменение темпа мутагенеза организма.

Первичные *токсические эффекты* воздействия чужеродных соединений, проникающих внутрь клетки, осуществляются несколькими путями.

1. *Физическое нарушение* упорядоченности ферментных систем, связанных с переносом электронов (заряда) и атомов на большие расстояния. Например, нарушение упорядоченности в цепи транспорта электрона в цитохром-с-оксидазе будет препятствовать образованию АТФ.
2. *Конкурентное вовлечение* загрязняющего вещества в метаболические процессы (веществ — аналогов эндогенных субстратов), не приводящие к необходимым продуктам. Такого рода подмена приводит к обрыву метаболической цепи.
3. *Химическое взаимодействие* реакционноспособных загрязняющих веществ с жизненно важными компонентами клеточных систем. Например, алкилирование или арилирование белков и нуклеиновых кислот может вызывать нарушение функционирования биохимических систем и соответственно болезненные реакции организма.

Особое внимание следует обратить на не вполне очевидное воздействие на живые организмы ряда химически инертных соединений, например таких, как хлорорганические продукты, малая реакционная способность которых в обычных условиях определяет их длительный срок пребывания в окружающей среде без дальнейшей трансформации. Одним из наиболее типичных следствий воздействия таких продуктов является структурное искажение мембраны, нарушающее функционирование ферментных систем. Происходит такое искажение в результате сорбции липидами мембран даже химически инертных веществ, таких как хлорорганические соединения типа ДДТ, гексахлорциклогексан. Обладая высоким коэффициентом межфазового распределения в системе жир — вода (до 105), эти вещества могут накапливаться в мембранах в настолько высоких концентрациях, что происходит изменение геометрической структуры мембраны и как следствие нарушение ее функционирования.

**Рис. 1.16.** Химические соединения, оказывающие цитотоксическое воздействие**Рис. 1.17.** Химические соединения, оказывающие тератогенное воздействие**Рис. 1.18.** Химические соединения, оказывающие генетическое воздействие (мутagensы)

При наличии в организме значительных жировых отложений в клеточных мембранах таких гидрофобных веществ может содержаться немного — они будут накапливаться в жире. Однако если жир по каким-либо физиологическим причинам рассосется, то произойдет ударный выброс гидрофобных веществ во внутреннюю среду организма и насыщение ими липидных клеточных мембран. Это может вызвать резкую токсикацию организма.

Таким образом, любые внешние воздействия на организм, меняющие функциональное состояние мембран, оказывают влияние на метаболизм всей клетки и соответственно на состояние всего организма.

Одной из основных тенденций в развитии мировой токсикологии является интеграция подходов и целей в изучении химического фактора, что выражается в поисках общих закономерностей механизма его действия на живой организм, и в исследованиях зависимости «доза (концентрация)—эффект».

С точки зрения преобладающих научных интересов можно выделить следующие *основные направления в современной токсикологии*.

1. Превращение токсиканта в организме и воздействие на систему рецептор—медиатор, конъюгация и транспорт токсиканта в клетке. Механизмы регулирования в токсикологии.
2. Токсикология эндокринной системы, вещества — «разрушители» эндокринных желез и гормонов. Влияние токсикантов на нейроэндокринную регуляцию и взаимодействие с гормональными рецепторами.
3. Изучение влияния токсикантов на генные взаимодействия и механизмы генетической регуляции.
4. Иммунотоксикология и аллерготоксикология.

Соматические эффекты (отражающие влияние на строение тела и поведение живого организма) привлекают сегодня меньшее внимание токсикологов по сравнению с предыдущими годами, хотя по-прежнему сохраняется интерес к изучению влияния веществ на формы поведения (поведенческая токсикология). С точки зрения факторной принадлежности приоритет отдается стойким органическим соединениям, в том числе полихлорированным дифенилам, диоксинам и фуранам, тяжелым металлам, металлоорганическим соединениям, а также природным токсинам.

Особенно перспективным следует признать направление, связанное с учетом того, что в ходе превращения токсиканта (**биотрансформации**) образуются высокореакционноспособные короткоживущие соединения и конечные метаболиты, также обладающие собственной биологической активностью и соответственно влияющие на состояние живого организма.

Биотрансформация — это биохимический процесс, в ходе которого вещества превращаются под действием ферментных систем организма. Этот процесс называют также метаболизмом или детоксикацией. Вместе с тем в точном понимании метаболизм — это усвоение организмом вещества в качестве продукта питания и источника энергии. Очевидно, что далеко не все чужеродные химические вещества могут играть эту роль, хотя их биотрансформация осуществляется в результате тех же химических реакций и с участием тех же ферментных систем, что и биотрансформация продуктов питания и эндогенных веществ. Эти процессы могут приводить как к детоксикации ксенобиотиков, так и к образованию метаболитов с более высокой токсичностью.

В случае органических соединений возможны три типа превращений под действием энзимов:

- *полная минерализация* до CO_2 и H_2O без образования на промежуточных стадиях персистентных и биологически активных соединений

(при этом происходит увеличение биомассы организмов, участвующих в минерализации);

- *разрушение ксенобиотика* до низкомолекулярных соединений, которые затем выделяются в окружающую среду и включаются в природный круговорот веществ;
- *химическая трансформация* с накоплением метаболитов в клетках организма.

Если чужеродные химические вещества липофильны, то они легко подвергаются биотрансформации с переходом в форму, облегчающую их выведение из организма. Поэтому в течение ряда лет процесс превращения веществ в организме рассматривался только как позитивное явление, направленное на уменьшение токсичности ксенобиотиков, а случаи повышения токсичности считались исключением (процесс биотрансформации с ростом токсичности получил название «летальный синтез»). В рамках таких представлений термин «детоксикация» был вполне оправдан. Однако с течением времени накопилась информация о том, что повышение токсичности в результате биохимических превращений веществ отнюдь не является исключением. Поэтому термин «биотрансформация» более универсальный, чем понятия «метаболизм» и «детоксикация».

Стадии механизма токсического действия и физико-химические показатели, характеризующие каждую стадию биотрансформации, можно представить следующим образом. На первой стадии происходят абсорбция вещества и транспорт его через липидные мембраны и гидрофильные структуры клеток к активному центру, на котором происходит биотрансформация вещества или его взаимодействие с рецептором. На этом этапе важны такие свойства веществ, как гидрофобность, растворимость, объем и площадь поверхности молекулы.

Вторая стадия — это реакция, протекающая с участием ферментов и приводящая к биотрансформации вещества. Следует отметить, что живые организмы, за исключением некоторых видов бактерий, не имеют специфических энзимов для преобразования ксенобиотиков. Роль фермента часто заключается в промежуточном связывании субстрата на активных центрах и его ориентации в подходящей для реакции конформации. Однако появление новых, не сформировавшихся в биосфере структур приводит к недостаточной эффективности энзима или его дезактивации (см. пример фосфорорганических соединений, которые ингибируют фермент ацетилхолинэстеразу; разд. 1.6).

Для обозначения фермента к названию катализируемой реакции прибавляют суффикс *-аза*:

- *дегидрогеназа* — катализатор отщепления водорода;
- *монооксидаза* — катализатор внедрения в молекулу субстрата одного атома кислорода;
- *метилтрансфераза* — катализатор переноса метильной группы и т. д.

На *третьей стадии* осуществляется взаимодействие образовавшихся в ходе биотрансформации продуктов или интермедиатов (короткоживущих промежуточных соединений) с биомолекулами. На этой же стадии возмож-

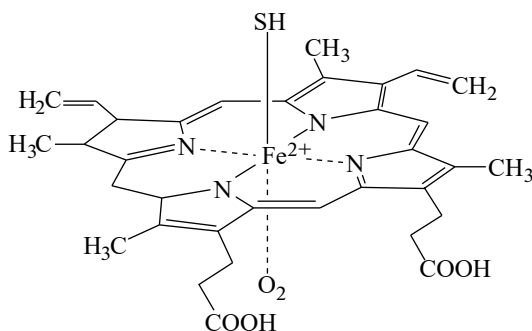


Рис. 1.19. Активный центр цитохрома Р-450

но взаимодействие с биомолекулой-мишенью самого вещества, обуславливающее его токсическое действие.

Общая тенденция заключается в превращении экзогенного вещества в более полярное соединение и последующем связывании образовавшегося продукта с высокополярным фрагментом, облегчающим его выделение. У растений, не имеющих системы выделения, аналогичной органам выделения животных, обычно происходит конъюгирование экзогенных веществ (или их метаболитов) с углеводами и депонирование в местах, не связанных с общим метаболизмом.

Таким образом, развитие интоксикации организма может быть вызвано взаимодействием как с самим веществом, так и с продуктами его биотрансформации. Токсичность на второй и третьей стадиях может быть описана с помощью параметров, характеризующих реакционную способность ксенобиотиков.

Процесс биотрансформации принято подразделять на две фазы. В рамках *первой фазы* происходит катализируемое ферментом цитохром Р-450 (белковая молекула, содержащая группировку типа порфирина, рис. 1.19) внедрение одного атома молекулы кислорода в субстрат, в результате чего образуется гидроксилированный продукт, т. е. продукт, содержащий полярную ОН-группу и более гидрофильный, чем исходное соединение. В результате реакций первой фазы ксенобиотики становятся субстратами реакций второй фазы биотрансформации, в ходе которой они превращаются в еще более гидрофильные вещества. Под действием различных ферментов происходит присоединение (конъюгация) гидрофильных групп к полярным группам молекул ксенобиотиков или продуктов первой фазы биотрансформации.

Рассмотрим более подробно примеры этих процессов.

Наиболее универсальной реакцией первой фазы под действием монооксигеназной ферментной системы цитохрома Р-450 является гидроксилирование. В зависимости от структуры ксенобиотика механизм реакции может быть различным.

В случае ароматических углеводородов С-гидроксилирование протекает через стадию присоединения к активному центру фермента с образованием

ареноксидов в качестве промежуточных продуктов (схема 1.17). При этом реакцией, запускающей процесс биотрансформации, является, в частности для производных бензола, образование интермедиата типа σ -комплекса, содержащего тетраэдрический координированный атом углерода.

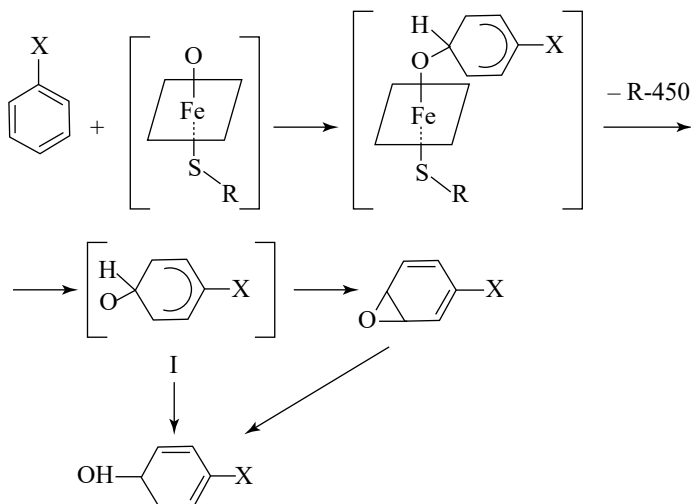


Схема 1.17

Гидроксилирование алифатических соединений осуществляется через стадию образования свободных радикалов. Этот тип реакций характерен для биотрансформации алифатических углеводородов, алифатических нитрилов, диалкилнитрозаминов, замещенных аминов, галогенсодержащих алифатических соединений и др.

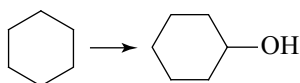


Схема 1.18

Для ариламинов характерно *N*-гидроксилирование. Предполагают, что *N*-гидроксилирование осуществляется путем внедрения кислорода в связь N-H с образованием арилгидроксиламинов.

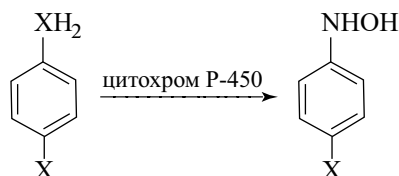


Схема 1.19

Другой реакцией первой фазы биотрансформации является эпоксидование. Реакция характерна для ненасыщенных углеводородов и их га-

логензамещенных производных, а также полициклических ароматических углеводородов (схема 1.20). На первом этапе активная окисляющая частица фермента присоединяется к одному из атомов углерода, связанных двойной связью, с образованием триплетного бирадикала, затем происходит изменение спинового состояния интермедиата и образуется эпоксид.

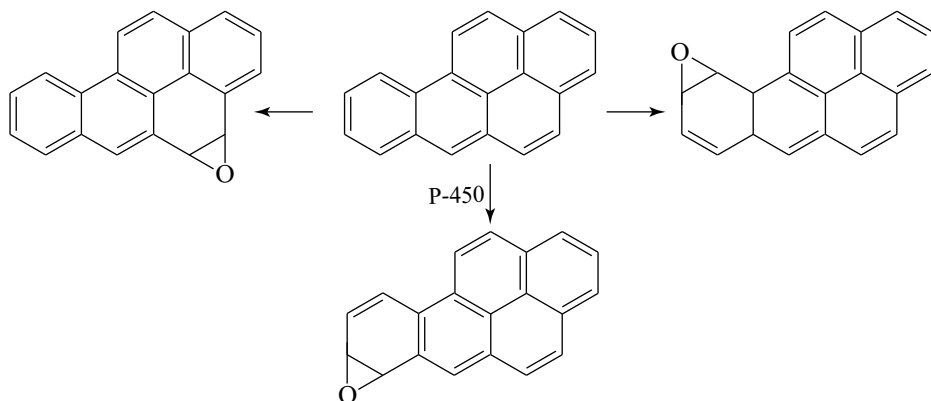


Схема 1.20

По типу восстановительного дегалогенирования осуществляется биотрансформация галогенсодержащих алканов. В анаэробных условиях вместо присоединения кислорода к фермент-субстратному комплексу цитохрома P-450 происходит быстрый перенос электрона на субстрат. При этом от алкилгалогенида отщепляется галогенид-анион и образуются алкильные либо галогеналкильные радикалы.



где R – алкильный или галогеналкильный радикал.

Схема 1.21

Еще одна распространенная реакция — восстановление — характерна для ароматических нитросоединений. Она осуществляется под действием ферментов *нитроредуктаз*. При этом сначала образуются анион-радикалы $ArNO_2^{\cdot-}$:

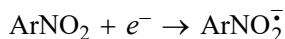


Схема 1.22

Затем происходит диспропорционирование анион-радикалов с образованием нитро- и нитрозосоединений;



Схема 1.23

На следующей стадии идет восстановление нитрозоаренов и формирование фенилгидроксиламинов и соответствующих ароматических аминов.

На этапе второй стадии в результате конъюгации продуктов биотрансформации первой фазы могут образовываться высокоактивные промежуточные соединения, способные, например, алкилировать ДНК. Процесс конъюгации может протекать за счет О-ацетилирования. Так, под действием соответствующих ферментов — ацетилтрансфераз — из N-гидроксиариламинов (N-фенилгидроксиламинов) образуются N-ацетоксиариламины — высокореакционноспособные соединения, из которых в результате неферментативного гетеролитического расщепления образуются нитрениевые ионы. Сульфатная конъюгация характерна для некоторых ариламинов. Известно, что N-сульфозэфиры 2-ацетиламинофлуорена проявляют гораздо более высокую биологическую активность (в частности, канцерогенность и мутагенность), чем исходные вещества.

1.6.3. Влияние структуры химических соединений на их биологическую активность

Изучение биологической активности и, в частности, токсичности химических веществ для живых организмов — длительный и дорогостоящий процесс, связанный с проведением экспериментов, которые подчас противоречат международным требованиям гуманного отношения к животным. Поэтому на протяжении уже нескольких десятилетий ведется поиск альтернативных методов оценки токсичности и опасности химических веществ. Одним из наиболее перспективных подходов в решении этой проблемы является изучение зависимости «структура–активность» вещества.

Высокая реакционная способность уже сама по себе служит предпосылкой токсичности. Однако зачастую токсичность проявляется теми соединениями, свойства которых обеспечивают высокую скорость их проникновения в организм и органы-мишени. Способы проникновения могут быть разными: летучие соединения попадают в организм преимущественно с воздухом, липофильные вещества легко сорбируются и проникают через кожу, гидрофильные полярные — через различные отделы пищеварительного тракта. Наибольшей проникающей способностью обладают небольшие по размеру, в целом липофильные, но имеющие некоторую структурную полярность (или поляризуемые) молекулы.

Биологическая активность в связи с липофильностью и полярностью поддается моделированию на основании значений коэффициентов распределения в системе н-октанол — вода.

Биологическая устойчивость может обуславливать накопление ксенобиотика в некоторых тканях до опасного уровня. В богатых липидами тканях, например, накапливаются металлоорганические соединения, углеводороды и галогенсодержащие производные. В других тканях персистентность обеспечивается за счет способности соединения образовывать ковалентные связи.

Изменение структуры служит причиной регулярного изменения биологической активности в ряду родственных соединений. Были сформулированы следующие правила:

- введение алкильной группы или удлинение алкильной цепи увеличивает липофильность, что часто рассматривается в качестве предпосылки усиления адсорбции;
- разветвление алкильной цепи затрудняет окислительный метаболизм;
- введение циклоалкильных групп увеличивает скорость абсорбции вследствие облегчения ван-дер-ваальсовых взаимодействий;
- атомы галогенов увеличивают липофильность углеродного скелета и часто определяют положения, по которым идет гидроксילирование;
- ацилирование или алкилирование групп OH – и RNH – уменьшает полярность и делает молекулу более персистентной;
- метаболическое метилирование, как правило, снижает токсичность органического соединения, но делает его более липофильным. Кислоты, основания и соли обычно вызывают неспецифические нарушения метаболизма. В общем случае различные структурно неспецифические соединения проявляют примерно равную по силе биологическую активность при их содержании в равных количествах.

Сильные специфические эффекты проявляют ксенобиотики, имеющие структурное сходство с важными элементами биомолекул, в связи с тем что они могут подменить последние в биохимических процессах. Блокирование активных центров биомолекул, отвечающих за синтез жизненно важных соединений (гормонов, витаминов и др.) или за передачу нервного импульса, проявляется в форме токсического эффекта (см. разд. 1.5.1).

Развивая направление «связь структура–свойства» от качественных к количественным закономерностям, исследователи прошли путь от поиска связи между токсичностью и такими простыми параметрами, как физико-химические константы вещества (температура кипения, молекулярная масса и др.), до использования универсальных характеристик химической структуры (параметры, отражающие электронное строение молекул) и прогноза в рамках метода Ханча.

Так, можно выделить широко используемую в последние годы программу, которая носит название PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances). Ее современная версия прогнозирует более 700 видов биологической активности по структурной формуле химического вещества, включая основные и побочные фармакологические эффекты, механизмы действия, мутагенность, канцерогенность, тератогенность и эмбриотоксичность (www.ibmh.msk.su/PASS/).

Работа PASS основана на анализе зависимостей «структура–активность» для веществ из обучающей выборки, содержащей более 45 000 разнообразных биологически активных веществ. Обучающая выборка постоянно пополняется новой информацией о биологически активных веществах, отбираемой из публикаций в научно-технической литературе и многочисленных баз данных. Химическая структура представлена в PASS в виде оригинальных MNA-дескрипторов (Multilevel Neighbourhoods of Atoms). MNA-дескрипторы имеют универсальный характер и с достаточно хорошей точностью описывают разнообразные зависимости «структура–свойство». Используемый в PASS математический алгоритм был отобран путем целенаправленного анализа

и сравнения эффективности для решения подобных задач большого числа различных методов. Показано, что данный алгоритм обеспечивает получение устойчивых в статистическом смысле зависимостей «структура–активность» и соответственно результатов прогноза. Это очень важно, поскольку включенные в обучающую выборку данные всегда обладают определенной неполнотой как в отношении охвата всех химических классов веществ, имеющих конкретный вид активности, так и в отношении изученности каждого отдельного вещества на все возможные виды активности.

Средняя точность прогноза при скользящем контроле составляет более 85%. Скользящий контроль проводится следующим образом: из обучающей выборки поочередно удаляется одно вещество и для него делается прогноз на основе анализа оставшейся части обучающей выборки, результат сравнивается с известными экспериментальными данными. Процедура повторяется итеративно для каждого из веществ и рассчитывается средняя точность прогноза. Точность прогноза 85% достаточна для практического применения системы PASS с целью прогноза спектра биологической активности новых веществ, поскольку ожидаемая вероятность случайного угадывания одного из 780 видов активности составляет около 0,1%.

Результаты прогноза выдаются пользователю в виде списка названий вероятных видов активности с расчетными оценками вероятностей наличия (P_a) и отсутствия каждого вида активности (P_i), которые имеют значения от 0 до 1 (рис. 1.20).

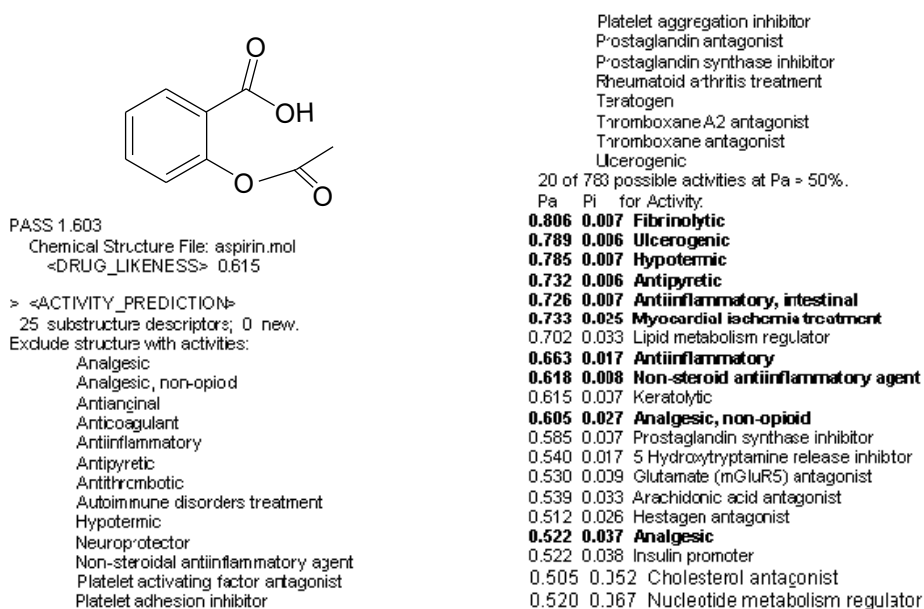


Рис. 1.20. Химическая структура и прогнозируемый с $P_a > 50\%$ спектр биологической активности ацетилсалициловой кислоты (жирным шрифтом выделены известные активности; остальные целесообразно проверить в эксперименте)

Эти вероятности рассчитываются независимо, по подвыборкам активных и неактивных соединений, и поэтому их сумма не равна единице. P_a и P_i интерпретируются как оценки меры принадлежности вещества к классам активных и неактивных соединений соответственно либо как оценки ошибок первого и второго рода. Чем больше для конкретной активности величина P_a и чем меньше величина P_i , тем больше шанс обнаружить данную активность в эксперименте. В дальнейшем мы будем рассматривать ситуации, когда величина P_a достаточно высока и ее значение значительно превосходит P_i . Если при анализе прогнозируемого списка активностей для исследования выбираются те виды активности, для которых $P_a > 90\%$, то мы рискуем пропустить около 90% действительно активных соединений, но вероятность ложноположительных прогнозов при этом ничтожно мала; для $P_a > 80\%$ пропустим уже только 80% активных соединений, но и вероятность ложноположительных прогнозов будет выше; наконец, для $P_a > P_i$ вероятности ошибок первого и второго рода равны.

Базируясь на данных компьютерного прогноза, исследователь может:

- определить, какие тесты наиболее адекватны для изучения биологической активности конкретного химического соединения;
- обнаружить новые эффекты и механизмы действия для ранее изученных веществ.

Основанное на результатах биохимических экспериментов и универсальных параметрах, отражающих электронное строение молекул, представление о том, какая стадия механизма взаимодействия вещества с организмом является ключевой, а также систематизация процессов биоактивации в соответствии с их механизмом дают возможность выделить параметры, которые можно использовать для построения количественных соотношений «структура–биотрансформация–токсичность».

Если ключевой стадией механизма токсического действия является взаимодействие ксенобиотика с рецептором, то для выявления искомой закономерности необходимо знать параметры, характеризующие электронное строение и реакционную способность самого вещества. Если же экспериментально установлено, что токсичность вещества определяется биоактивацией с образованием высокореакционноспособных короткоживущих интермедиатов, то целесообразно рассчитать параметры процесса, моделирующего реакцию их образования. Из-за сложности структуры биомолекул при построении соотношений структура–активность приходится использовать параметры, характеризующие упрощенные модельные химические реакции для описания более сложных биохимических взаимодействий. Так, в рамках модели действия монооксигеназ (ферменты, катализирующие окислительные процессы) для нахождения соотношений «структура–активность» рассчитывают параметры модельной реакции химических веществ с атомарным кислородом.

В случае биоактивации с образованием устойчивых высокотоксичных метаболитов используются параметры, характеризующие электронное строение и реакционную способность этих метаболитов.

Таблица 1.10. Электронные параметры структуры, необходимые для построения количественных соотношений «структура–токсичность»

| Ключевая стадия взаимодействия вещества с организмом | Параметры | Примеры рядов и видов эффектов |
|--|--|---|
| Взаимодействие вещества с рецептором | Индексы реакционной способности исходных веществ (включают заряды на атомах, энергии граничных молекулярных орбиталей и их разности, электронные плотности на атомах на граничных орбиталях молекул и т. п.) | Токсичность полихлорированных дибензо- <i>p</i> -диоксинов, полихлорированных дифенилов за счет взаимодействия с A _h -рецептором |
| Образование короткоживущих интермедиатов при биоактивации | Характеристики модельной реакции биоактивации: энергия активации, разность полных энергий или теплот образования интермедиата и исходного вещества | 1. Общая токсичность замещенных бензолов. 2. Общая токсичность ароматических аминов. 3. Мутагенность и метгемоглобинообразующая активность ароматических аминов. 4. Общая токсичность алифатических нитрилов |
| Образование устойчивых метаболитов, более токсичных, чем исходные вещества, при биоактивации | Индексы реакционной способности метаболитов | 1. Канцерогенность и мутагенность полициклических ароматических углеводородов. 2. Мутагенность алифатических галогенсодержащих соединений с короткой цепью |

В табл. 1.10 приведены примеры выбора параметров в зависимости от ключевой стадии взаимодействия вещества с организмом.

Изложенный подход, основанный на учете механизма биотрансформации и применении методов вычислительной химии, использован для получения соотношений «структура–активность» для соединений различных структурных классов. Он был применен для описания зависимостей смертельных и пороговых эффектов, мутагенного и канцерогенного эффектов, метгемоглобинообразующей активности, нефротоксичности и других видов биологической активности от структуры вещества. Возможности метода проиллюстрируем на некоторых примерах.

Для ряда соединений, известных как высокостабильные, — полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов, полихлорированных дибензофуранов и полихлорированных дифенилов — токсичность обусловлена взаимодействием с цитозольным A_h-рецептором. Способность полихлорированных дибензо-*p*-диоксинов вызывать индукцию монооксигеназ коррелирует с энергией

высшей заполненной орбитали молекул этих соединений, канцерогенность коррелирует с поляризуемостью молекул, т.е. биологическая активность определяется характеристиками исходных соединений. Примером биоактивации с образованием короткоживущих высокореакционноспособных интермедиатов является биоактивация замещенных бензолов в процессе гидроксилирования под действием цитохрома Р-450 через стадию образования ареноксидов (см. схема 1.17). Предполагается, что зависимости скорости этого процесса, положения замещения в бензольном кольце и токсичности замещенных бензолов от природы заместителя могут быть описаны с использованием энергетического параметра ΔE — разности полных энергий промежуточного ареноксидного интермедиата I, содержащего тетраэдрически координированный атом углерода, и исходной молекулы замещенного бензола. Сопоставление результатов расчетов с данными по метаболизму химических соединений, взятых из базы данных Metabolite, показало, что гидроксилирование в биосистемах осуществляется преимущественно в тех положениях, для которых энергия ΔE меньше (совпадение с экспериментом 90%). Для соединений, для которых имеются количественные данные по интенсивности метаболизма *in vitro*, получена достоверная зависимость количества образующихся фенолов от параметра ΔE .

Получена также достоверная зависимость острой токсичности (среднесмертельные дозы и концентрации) от параметра ΔE_{\min} . Показано, что, чем меньше значение параметра ΔE_{\min} , т.е. чем устойчивее интермедиат и, следовательно, чем легче он образуется, тем токсичнее соединение.

Модель на основе этого параметра была применена также для прогноза безопасного уровня хронического воздействия — максимально недействующих доз (МНД) для замещенных бензолов со сложными заместителями (дифенил, хлорированные дифенилы, дифениловые эфиры, дифенилметан и др.).

1.7. Химические экорегуляторы

В природе химические соединения осуществляют функции связи между организмами и средой в экосистемах. Такие вещества называют посредниками, химическими **экорегуляторами** или **хемомедиаторами**.

На действие абиотических факторов организмы могут отвечать продуцированием специфических веществ — **эндометаболитов**, которые, оставаясь в организме, смягчают воздействие фактора (например, криопротекторы и антифризы у зимующих животных). У полярных морских рыб обнаружены гликопептиты — белки-антифризы, блокирующие кристаллизацию внутриклеточной воды. Дополнительными антифризами у зимующих насекомых служат многоатомные спирты — глицерин. Криопротекторы (например, дисахарид трегалоза и аминокислота пролин у насекомых) препятствуют резким сокращениям клеток при замораживании. У лягушек и жаб роль криопротектора играет глюкоза, образующаяся из гликогена печени перед зимовкой. *Экзометаболиты* выделяются во внешнюю среду и формируют

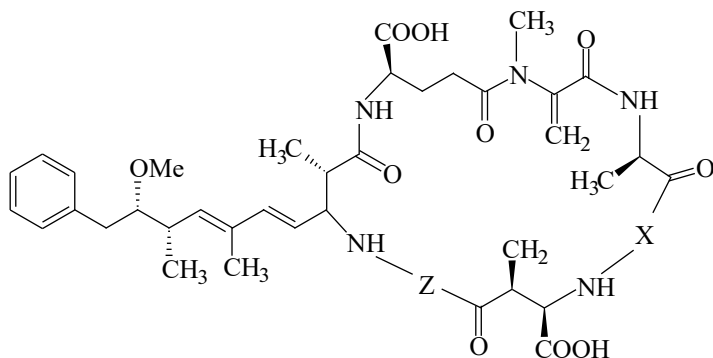


Рис. 1.21. Структура микроцистинов — циклических пептидных токсинов, выделяемых синезелеными водорослями

ее свойства (например, пероксид водорода, который продуцируется некоторыми гидробионтами и определяет в некоторой степени окислительно-восстановительные свойства природной воды). Выделяемые синезелеными водорослями токсины (например, микроцистины, рис. 1.21) делают непригодной среду обитания для большинства рыб, моллюсков и членистоногих. Во взаимодействии объектов биосферы проявляются основные функции хемомедиаторов: защитная, аттрактивная, индикационная, ориентационная, сигнальная и адаптивная. Различные виды взаимоотношений между организмами и окружающей средой имеют одну общую черту: их цель — обеспечить сохранение вида. Самосохранение и успешное развитие живых особей является скрытой движущей причиной взаимодействия их со средой обитания. Установление строения биологически активных молекул, обеспечивающих эти взаимодействия, является важной задачей химии природных соединений.

Сложность взаимоотношений между организмами выражается в характере действия данного организма на среду (межвидовое или внутривидовое) — являются ли они благоприятными или вредными для оказывающего их вида. Ниже приведена классификация различных типов химических воздействий организма на среду [Барбье, 1978].

I. Вещества, участвующие в межвидовых (аллелохимических) взаимодействиях

А. Алломоны (от *алло...* и греч. *hormao* — привожу в движение, возбуждаю) [Braun, 1970]; приносят пользу организму-продуценту, ; синонимы: биолины [Быков, 1961], экомоны [Pasteels, 1973] — вырабатываемые организмом вещества, которые оказывают направленное действие на представителей других видов, вызывая у них поведенческие или физиологические реакции, адаптивно выгодные для выделяющего алломоны организма. К алломонам относят вещества, регулирующие взаимодействие организмов при симбиозе, цветочные запахи и нектар, привлекающие насекомых и других опылителей, защитные выделения (репелленты) растений и животных, антибиотики микроорганизмов, ядовитые вещества, используемые для обез-

движивания или умерщвления добычи, и др. Роль алломонов могут играть также гормоны (биологически активные вещества, оказывающие целенаправленное действие на органы и ткани организма) и феромоны (биологически активные вещества, выделяемые животными в окружающую среду и специфически влияющие на поведение или физиологическое состояние других особей того же вида). Так, у некоторых тараканов и термитов гормон линьки является одновременно алломоном, регулирующим размножение обитающих в кишечнике одноклеточных симбионтов.

Их можно разделить на следующие группы.

1. *Отпугивающие вещества*. Пример — 3-метилбутантиол у скунса.
2. *Вещества, прикрывающие бегство* (чернильная жидкость у головоногих моллюсков).
3. *Супрессоры* (антибиотики).
4. *Яды*. Эту функцию осуществляют многие ядовитые и репеллентные вещества растений, например алкалоиды покрытосеменных — кодеин, хинин, кофеин, стрихнин и др.; мускарин у мухомора. Кроме того, они предназначены для сдерживания конкурентов. Некоторые высшие растения с помощью выделяемых ими хемомедиаторов подавляют рост или вызывают гибель растений-конкурентов. Это могут быть органические кислоты, хиноны, фенолы и др. Так, с помощью токсина юглона (5-окси- α -нафтохинона) черный орех подавляет прорастание семян и развитие травянистых растений. Паразитические грибы и некоторые бактерии используют химические средства нападения на жертву (ферменты — хитиназы, лигниназы, пектаназы, разрушающие клеточные стенки подвергшихся нападению растений).
5. *Индукторы* (вызывают возбуждение или торможение взаимодействия нервных центров).
6. *Противоядия*.
7. *Приманки* (привлекают добычу к организму-хищнику).

Б. Кайромоны (приносят пользу организму-реципиенту) — феромоны, которые воспринимаются животными других видов и изменяют их поведение.

1. *Вещества, привлекающие к пище*. Например, молочная кислота тепловых является хемосигнализатором для комаров.
2. *Индукторы, стимулирующие адаптацию* (например, фактор, вызывающий образование шипов у коловраток).
3. *Сигналы*, предупреждающие реципиента об опасности или токсичности.
4. *Стимуляторы* (факторы роста).

В. Депрессоры — отбросы и подобные им продукты, отравляющие реципиента, не увеличивая приспособляемости производящего их организма к окружающей среде.

II. Вещества, участвующие во внутривидовых взаимодействиях

А. Аутотоксины (отбросы, токсичные для организма-продуцента и не приносящие пользы другим видам). К этой группе веществ могут быть отнесены и некоторые загрязнители окружающей среды.

Б. Аутоингибиторы адаптации (сдерживают численность популяции в таких пределах, чтобы она находилась в равновесии с окружающей средой).

В. Феромоны — собирательное название веществ — продуктов внешней секреции, выделяемых некоторыми видами животных и обеспечивающие химическую коммуникацию между особями одного вида. Биологические маркеры собственного вида, летучие хемосигналы, управляющие нейроэндокринными поведенческими реакциями, процессами развития, а также многими процессами, связанными с социальным поведением и размножением. По своему воздействию феромоны делятся на два основных типа: *релизеры* и *праймеры*.

Релизеры — тип феромонов, побуждающих особь к каким-либо немедленным действиям, используются для привлечения брачных партнеров, в качестве сигналов опасности и побуждения других немедленных действий.

Праймеры используются для формирования некоторого определенного поведения и влияния на развитие особей, например специальный феромон, выделяемый пчелой-маткой. Это вещество подавляет половое развитие других пчел-самок, таким образом превращая их в рабочих пчел.

В качестве отдельных названий некоторых типов феромонов можно привести следующие:

- *эпагоны* — половые аттрактанты; так, пчелой маткой вырабатывается 9-окси-2-*транс*-деценвая кислота — так называемое «царское вещество», которое способствует выполнению следующих функций: привлекать рабочих пчел к матке, подавлять развитие яичников у рабочих пчел, привлекать самцов к матке в брачный период, подавлять активность пчел по строительству «царских ячеек» для будущей матки;
- *одмхнионы* — метки пути, указывающие дорогу к дому или к найденной добыче, метки на границах индивидуальной территории. Капроновой кислотой некоторые муравьи и термиты метят свой корм и дорожки, ведущие к нему, а изовалериановая кислота является маркером участка у антилоп-вилорогов Северной Америки;
- *торибоны* — феромоны страха и тревоги; 2-гексеналь продуцируют и выбрасывают при опасности некоторые виды клопов и муравьев, муравьиная кислота у последних является сигналом тревоги и одновременно средством защиты, потревоженная или раненая актиния выделяет в воду (3-карбокси-2,3-диокси-*n,n*-триметил)1-пропанаммонийхлорид, который сигнализирует об опасности соседям и вызывает смыкание щупалец;
- *гонофионы* — феромоны, индуцирующие смену пола;
- *гамофионы* — феромоны полового созревания;
- *этофионы* — феромоны поведения; молекулы 5-н-гексилпроизводного гамма-лактона, обеспечивающие запах тропических плодов, приманивают некоторые виды летучих мышей (последние способствуют распространению семян).

По химическому строению феромоны весьма разнообразны и не образуют одного класса соединений. У наземных животных они обладают определенной летучестью, что ограничивает молекулярную массу (обычно не выше 300). Часто феромоны, выделяемые животными, представляют собой смесь нескольких компонентов.

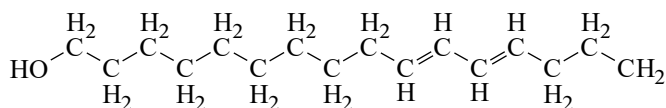


Рис. 1.22. Структура феромона бомбикол

Феромоны используются насекомыми для подачи самых разных сигналов. Так, *бомбикол* (рис. 1.22) используется самками шелкопряда для поиска полового партнера, однако на этом влияние феромонов на регулирование жизни насекомых не ограничивается.

Например, муравьи используют феромоны для обозначения пройденного пути. По специальным меткам, оставляемым по дороге, муравей может найти дорогу обратно в муравейник. Метки при помощи феромонов показывают муравью путь к найденной добыче. Длинные цепочки муравьев, снующих взад-вперед между гнездом и источником пищи, идут по химическому следу, проложенному первыми, нашедшими данный корм фуражирами и закрепленному их последователями. Когда еда кончается, фуражиры перестают выделять соответствующий феромон, их запах над тропой быстро выветривается и на нее больше не обращают внимания. Кстати, муравьи идут не по жидкому следу на земле, а ориентируются по шлейфу распространяющихся в воздухе паров специфического вещества, улавливая градиент их концентрации, который и позволяет выбирать нужное направление. Отдельные запахи используются муравьями для подачи сигнала об опасности, что провоцирует у особей либо бегство, либо агрессивность.

Ввиду достаточно сложных поведенческих реакций феромоны позвоночных изучены более слабо. Тем не менее структуры некоторых компонентов пахучих выделений млекопитающих известны. Так, у свиней половой феромон самца выделяется слюнными железами и содержит два стероидных компонента (рис. 1.23), которые способствуют неподвижности самки.

Животные метят свои участки с помощью органических соединений известной структуры (путресцин и кадаверин у лисицы, фенилуксусная кислота у песчанки).

Многие хемомедиаторы полифункциональные, и отнести их к конкретной группе затруднительно.

Химические взаимодействия между растениями с точки зрения биохимической эволюции чрезвычайно сложны. Конечный продукт метаболизма,

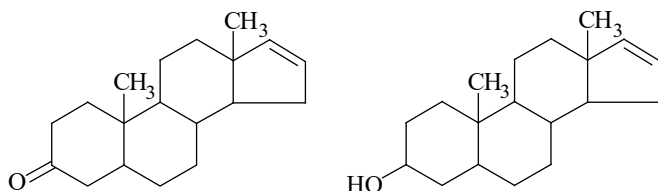


Рис. 1.23. Компоненты феромона самца свиньи

выбрасываемый ими в окружающую среду, может оказывать губительное действие на одни виды растений, тогда как другие к нему оказываются нечувствительными. Иногда этот продукт вреден для самого производящего его растения, а иногда нет. Например, эвкалипты, акклиматизированные в США, подавляют рост подлеска в местах своего произрастания, а австралийские эвкалипты таким действием не обладают. У некоторых тропических деревьев наблюдается явление самоотравления: их семена могут прорастать только на почвах, где растут другие виды растений.

Взаимодействие между растениями и животными осуществляется самыми различными способами. Средства, при помощи которых растение защищается от животных, многообразны: шипы, алкалоиды, кардиотоксичные стероидные гликозиды, неприятный вкус, горечь. Некоторые растения в целях защиты могут биосинтезировать гормоны насекомых — экидоны, способные губительно действовать на гусениц бабочек. Часто встречается такое явление, когда специфическое вещество привлекает к растению животных одного вида и отталкивает животных других видов. Такая адаптация помогает насекомым избежать ядовитых химических ловушек. Одни и те же вещества помогают личинкам распознать пищу, привлечь самок, собирающихся отложить яйца.

Привлечение насекомых душистыми веществами цветов, способствующее опылению, является классическим примером межвидовых (аллелохимических) взаимодействий.

Взаимодействия между неорганической материей и животными или растениями играют важную роль в природе и осуществляются в основном растениями. Растения поглощают и накапливают в своих тканях большое число элементов из окружающей их минеральной среды, причем не всегда являющихся для них необходимыми. К распространенным среди растений элементам относятся: C, H, O, N, P, S, Ca, Mg, K, Fe, Mn, Cu, Cl, B, Mo, Co, Si, Se, F, Br, I. Некоторые растения (например, *Astragalus*) поглощают из почвы и накапливают селен, который является токсичным для скота. Главным метаболитом, в форме которого происходит усвоение селена, является Se-метилселеноцистеин. Эти растения способны выделять летучие продукты, содержащие диметилселенид. Напротив, накопление кремния у растений чаще всего связано с формированием физических средств защиты: острые, режущие поверхности и шипы.

По содержанию неорганических веществ в растениях можно обнаружить залежи руд. Так, залежи арсенопирита были определены по содержанию железа в травах. Этим методом пользуются для обнаружения залежей бора, никеля, кобальта, меди, хрома и молибдена.

Химическое «оружие», применяемое живыми организмами в борьбе за сохранение вида, весьма многообразно: от токсинов и ядов до средств маскировки. Оно используется как средство нападения, если животное имеет специализированные органы с ядом. Токсичные вещества могут находиться в самом организме-продуcente, в этом случае их оборонительный характер проявляется только при нападении на организм-продуцент. Все ядовитые животные могут быть разделены на три категории. Активные ядовитые

животные имеют ядовитые железы или органы, которые используют для нападения. Пассивные ядовитые животные используют яд только в целях обороны. Ядовитые животные содержат яд в организме, и токсичность их проявляется при столкновении с ними или употреблении их в пищу. В природе существует множество ядовитых веществ и большое число способов их использования.

Микотоксины опасны для животных и человека. К ним относится спорынья ржи, содержащаяся в муке, которая вызывала гангренозный эрготизм (антонов огонь) и в давние времена приводившая к эпидемиям. Ядом в данном случае являются производные лизергиновой кислоты: эрготамин и другие полипептидные эргоалкалоиды. Отравление продуктов питания токсинами низших грибов — явление, распространенное в повседневной жизни. Способность грибов к синтезу огромного числа разнообразных токсических веществ выяснилась в результате работ по производству антибиотиков. Афлатоксины содержатся в арахисе, различных видах зерновых и бобовых, в комбикормах для скота, обезвоженных пищевых концентратах и, как правило, накапливаются в процессе хранения. Сегодня известно около двадцати разных афлатоксинов, принадлежащих к группам В₁ и G₁ и вызывающих отравление. Охратоксин А вызывает некрозы печени у животных, питающихся зараженными этими грибами кормами. Экзему кожи лица способны вызвать сапрофиты, живущие на разлагающихся злаковых растениях и выделяющие эпиполитиадикетопиперазины. Группой опасных для печени веществ (гепатотоксинов) является группа полиядерных оксихинонов, продуцируемых различными видами низших грибов, растущими преимущественно на рисе. Циклические пептиды бледной поганки приводят к смертельному исходу при попадании грибов в пищу. Для поганок характерны две группы ядовитых веществ: фаллотоксины, представителем которых является фаллоидин, и аматоксины, например α -аманитин, смертельная доза которого для человека составляет 100 мкг/кг.

К фитотоксинам относятся ядовитые вещества, вырабатываемые фитопатогенными грибами или бактериями. Как правило, фитотоксины выделяют из культуральной среды гриба-продуцента и гораздо реже из самого зараженного ими растения. Фитотоксины вызывают пожелтение и хлороз листьев растений (например, вредитель табака *Pseudomonas tabaci* и вырабатываемый им токсин дипептид треонина и оксидиаминовой кислоты).

Фитопатогенное действие бактерий может иметь физико-химическую природу. Известно, что накопление полисахаридов затрудняет нормальную циркуляцию соков в растении и приводит к высыханию листьев. Биологическая активность мико- и фитотоксинов весьма разнообразна и, как правило, мало изучена. Свое вредное действие они оказывают в очень низких концентрациях, что чрезвычайно опасно для человека. За исключением некоторых высших грибов, для которых их ядовитость служит защитой от человека, остальные грибы и микроорганизмы следует рассматривать согласно вышеприведенной классификации как отбросы, отравляющие реципиента.

В ответ на заражение грибами-патогенами некоторые растения способны вырабатывать фунгицидные вещества. Таким же свойством обладают

некоторые микроорганизмы, способные вырабатывать вещества, называемые антибиотиками и обладающие ярко выраженным аллелохимическим действием. Работы Вьюмера [1889], Пастера и Жубера [1887], Флеминга [1929] подготовили почву для выделения в индивидуальном состоянии первых антибиотиков — пенициллинов (1943–1945), вырабатываемых плесенью *Penicillium notatum*. Пенициллины эффективно угнетают рост стафилококков и многих других бактерий. Антибиотики относятся к самым различным классам органических соединений: терпеноиды (роридин, стрептомицин), полипептиды (грамицидин), депсипептиды (энниатин А), макролиды (содержащие макроциклическое лактонное кольцо), нуклеозиды (пуромидин), внутрикомплексные соединения, содержащие ионы тяжелых металлов — железа и меди (ферриминцин), конденсированные полиядерные системы (тетрациклины). Обладая свойствами к выработке таких веществ, как антибиотики, микроорганизм-продуцент имеет очевидное преимущество в приспособляемости к среде.

В отличие от растений защитная реакция животных должна обеспечить сохранение целостности организма. Среди эффективных видов химического оружия животных насчитывается множество токсических продуктов, природа воздействия которых на противника до конца еще во многих случаях не ясна.

Согласно классификации эти вещества следует отнести к алломонам.

Нереистоксин — третичный амин с циклической дисульфидной группировкой, обладающий инсектицидными свойствами, обнаружен у представителей морских беспозвоночных червей нереисов. Эти животные способны впрыскивать свой яд в тело жертвы либо при укусе, либо при уколе щетинкой. Из гипобранхиальных желез морских брюхоногих моллюсков были выделены различные производные холина: мурексин, сенециолилхолин, акрилилхолин, способные вызывать мускульный паралич и остановку дыхания у мышей. Яды улиток-конусов представляют собой смесь биологически активных аминов, пептидов и белков, обладающую курареподобным действием, смертельным для человека. Яды из нематоцист стрекательных кишечнорастворимых (морских анемонов и медуз) в основном имеют белковую природу. Токсичности морских беспозвоночных посвящен ряд обзоров.

Эволюционное развитие членистоногих привело к появлению у них широкого арсенала средств химической защиты (а нередко и нападения). Жалящие перепончатокрылые, к которым относятся пчелы, осы, шершни, обладают секреторирующими яд железами и совершенным аппаратом, позволяющим им впрыскивать яд в тело противника. Многие позвоночные, в том числе и человек, чувствительны к яду членистоногих. В состав яда насекомых входят фосфолипазы А и В, серотонин, гистамин, ацетилхолин, гиалуронидаза и др.

Укусы насекомых вызывают сильные боли, воздействуют на центральную нервную систему, вызывая судороги, а иногда и летальный исход.

Некоторые позвоночные животные также способны вырабатывать яды, природа которых весьма разнообразна. Батрахотоксин, которым пользуются южноамериканские индейцы при изготовлении отравленных стрел,

представляет собой стероидный алкалоид и впервые был выделен из желез лягушки *Phyllobates aurotatntia*. Перечень ядовитых позвоночных животных достаточно велик. Следует отметить, что позвоночные, у которых есть специализированные железы с сильнодействующим ядом и приспособления для введения его в тело другой особи, являются активными, тогда как те ядовитые животные, у которых такого приспособления нет, ведут пассивный и скрытый образ жизни. В химических взаимодействиях между живыми организмами важное место занимает **мимикрия**, выражающаяся внешним сходством незащищенных животных с предметами окружающей среды и растениями (**мимезия**) или защищенными животными (**миметизм**). С точки зрения эволюции обладание химическим оружием есть фактор, облегчающий приспособление к среде. Предупреждающая сигнализация является одним из вариантов защиты. В окраске насекомых участвуют пигменты, относящиеся к самым разным типам сопряженных систем: меланины, охромы, птерины, каротиноиды, флавоны, пигменты желчи и т. д.

Миметизм — средство защиты только от высокоорганизованных животных (преимущественно позвоночных), эффективен лишь в том случае, если имитатор обитает в той же местности, что и модель, и значительно уступает ей в численности. Различают две формы: бейтсовский миметизм (Г. Бейтс), при котором бабочки-белянки сходны с несъедобными яркоокрашенными бабочками семейства геликонид, обладающими неприятным запахом и вкусом, и мюллеровский миметизм (Ф. Мюллер), когда несколько видов защищенных животных имеют сходную внешность и, подражая друг другу по окраске и форме, образуют «кольцо» мимикрии. Например, многие виды ос сходны по очертаниям тела и окраске, ядовитые насекомые (семиточечная божья коровка, клоп-солдатик, жук-нарывник) имеют красную окраску с черными пятнами (отпугивающая окраска). Враги насекомых, выработав рефлекс отвращения на один вид, не трогают насекомых других видов, входящих в «кольцо». Миметизмы относятся к числу очень сложных явлений, пониманию которых пока еще препятствует фрагментарный характер наших знаний.

Насущной потребностью всех живых существ является взаимодействие друг с другом и с окружающей средой, при котором происходит передача информации. Для этого используются все возможные средства: звук, свет, форма, молекулы (как порознь, так и в сочетании друг с другом). В передаче информации проявляются основные функции хемомедиаторов: защитная, аттрактивная, индикационная, ориентационная, сигнальная и адаптивная. Различные виды взаимоотношений между организмами имеют одну общую черту: их цель — обеспечить сохранение вида. Самосохранение и успешное развитие живых особей являются скрытой движущей причиной взаимодействия их со средой обитания. Установление строения биологически активных молекул, обеспечивающих эти взаимодействия, является важной задачей химии природных соединений.

2 ХИМИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АНТРОПОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ И ИХ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА БИОСФЕРУ

2.1. Загрязнение окружающей среды

Как указывалось выше, в связи с хозяйственной деятельностью человека и вовлечением в окружающую среду продуктов техногенной активности возникают проблемы, обусловленные нарушением природных биогеохимических циклов. Эти нарушения связаны как с изменением баланса в циклах, так и с появлением новых химических соединений, ранее отсутствовавших в естественных процессах. В результате бурного развития техносферы в окружающей среде циркулирует большое количество ксенобиотиков, в том числе весьма токсичных. Все эти нарушения окружающей среды принято объединять термином «загрязнения».

Из многочисленных определений этого понятия наиболее общим, на наш взгляд, является следующее: «Загрязнение — все то, что не в том месте, не в то время и не в том количестве, какое естественно для природы, что выводит ее системы из состояния равновесия, отличается от обычно наблюдаемой нормы и/или желательного для человека» [Реймерс, 1998]. Существует целый ряд классификаций загрязнений, например по природе действующего агента (рис. 2.1).

В настоящем пособии рассмотрены загрязнения преимущественно химической природы.

Следует отметить, что загрязнение может носить как *антропогенный*, так и *природный* характер. Отходы деятельности любой системы являются загрязнителями для остальных. Но в процессе эволюции биосферы возникли механизмы утилизации этих загрязнений — продукты жизнедеятельности одних подсистем биосферы служат источниками существования других. Производство органического вещества и его разложение в биосфере сба-



Рис. 2.1. Классификация загрязнений по природе действующего агента [Коробкин, 2000]

лансированы с высокой точностью. Отходы жизнедеятельности животных (продукты выделения, фекальные массы, трупы животных) перерабатываются другими животными, минерализуются микроорганизмами и возвращаются в биотический круговорот. То же происходит с отмершими растениями. Углекислота, образуемая гетеротрофными организмами в процессе дыхания, повторно используется растениями для воссоздания органического вещества с помощью солнечной энергии.

Природное загрязнение окружающей среды включает в себя и катастрофы. Наиболее яркими примерами здесь могут служить извержения вулканов. При этом необходимо помнить, что вулканическая активность обеспечивает и возврат в круговорот биосферы химических элементов, «законсервированных» в мантии Земли.

Очень многие вещества, рассматриваемые в настоящем пособии в роли загрязнителей, поступают в окружающую среду как в результате техногенной активности, так и из природных источников. Так, соединения азота и фосфора — важнейшие компоненты бытовых и сельскохозяйственных сточных вод и в то же время естественные продукты метаболизма животных. Оксиды серы и бенз[а]пирены попадают в атмосферу в ходе природных пожаров, многие металлы — благодаря вулканической активности, нефть попадает в водоемы в районах ее естественных выделений. Большое количество дисперсных веществ (пыль) поступает в атмосферу естественным путем (продукты выветривания горных пород, частички почвы, морская соль).

Загрязнение антропогенного происхождения отличается, в первую очередь, более высокой, чем природного происхождения, концентрацией загрязняющих веществ. Возникают нехарактерные для биосферы зоны сосредоточения обычно распределенных элементов, такие как свалки, отвалы, места захоронения отходов. Кроме того, современная цивилизация вынуждает биосферу к включению в биотические кругообороты экзотических веществ, таких как, например, синтетические ксенобиотики.

Факторами, определяющими тяжесть воздействия загрязняющих веществ, являются:

- 1) *их биологическая активность* (сила токсического или другого воздействия на биоту);
- 2) *концентрация*;
- 3) *время жизни в среде или устойчивость*.

Выше загрязнение было определено как компонент окружающей среды, который находится не там, не тогда и не в том количестве, в котором ему положено быть. Следует уточнить, что любое инородное вещество как вредное, так и не оказывающее вредного воздействия на окружающую среду, можно определить как примесь или чужеродное вещество. Но если вещества вызывают деградацию окружающей среды, они называются загрязнителями или *поллютантами* (от англ. *pollutant* — загрязняющий агент, загрязняющая примесь, загрязнение, токсичная составляющая). Однако техногенные отходы, попадающие в природную среду, далеко не обязательно являются загрязнителями. Они могут служить пищей или субстратом для развития организмов, выигрывающих от их присутствия. Такие вещества

становятся загрязнителями только в том случае, если их концентрации настолько велики, что вызывают стресс у организмов или экосистем. Но даже в этом случае некоторые специфические организмы могут выигрывать от присутствия таких отбросов.

2.2. Кислотные дожди и проблема повышения кислотности вод как последствия нарушения биогеохимических циклов

Одним из ярких примеров последствий антропогенного нарушения биогеохимических циклов являются «кислотные дожди» — атмосферные осадки, имеющие значение pH 5,6 и ниже. Установлено, что при образовании ледяного покрова в Гренландии 180 тыс. лет назад pH осадков был в пределах 6,0–7,6. После так называемой промышленной революции, 150–200 лет назад, появились первые свидетельства о кислотных осадках. Между концом 1950-х и началом 1970-х гг. осадки с показателем pH 4,0–4,5 наблюдались в странах Бенилюкса, ФРГ, Северной Франции, на востоке Британских островов и в южной части Скандинавии. В 1973–1974 гг. наряду с максимумом выбросов SO_2 в Средней Европе атмосферные осадки имели самые низкие значения pH в Шотландии (2,4) и на западном берегу Норвегии (2,7). В ФРГ среднее значение pH осадков в 1960 г. составило 5,3, а в 1980 г. — 3,97.

Из-за выпадения таких дождей повышается кислотность пресноводных водоемов, что ведет к гибели водных организмов. Подобные осадки влияют на структуру и строение почв, приводят к гибели растений (чувствительных к pH хвойных деревьев). Под действием кислотных дождей ускоренно корродируют металлические конструкции, нарушается целостность лакокрасочных покрытий, разрушаются здания и памятники архитектуры. Так, кислота, содержащаяся в осадках, реагирует с мрамором (основной компонент — карбонат кальция CaCO_3) с образованием CaSO_4 , что приводит к шелушению каменных изделий (рис. 2.2).

В кислой среде растворяется $\text{Al}(\text{OH})_3$ и соответственно растет концентрация ионов Al^{3+} , которые при содержании в воде $>0,2$ мг/л токсичны для рыб. При понижении pH повышается степень перехода в раствор ионов других металлов, связанных в почвах и донных отложениях в нерастворимые структуры, что также повышает опасность токсического загрязнения водных и почвенных экосистем.

Британский химик Р. Смит более 100 лет назад связал повреждение растительности, каменных строений и металлов с выбросами SO_2 .

Установлено, что главными источниками кислотных осадков являются диоксид серы (SO_2) и оксиды азота (NO_x), образующиеся при сжигании угля, нефтепродуктов, плавке руд, содержащих серу.

Термин «кислотные дожди» следует применять с известной осторожностью: он относится только к дождям неприродного происхождения и отвечает определенным критериям — кислотный дождь имеет значение $\text{pH} < 5,6$

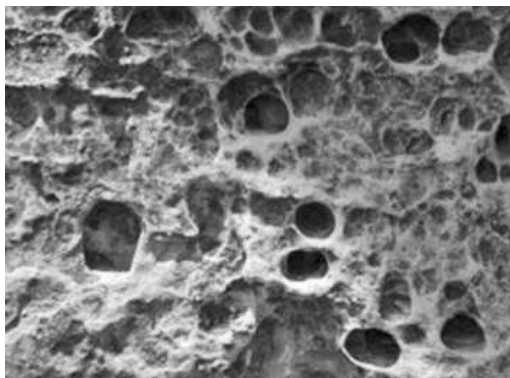


Рис. 2.2. Пример атмосферного воздействия на изделие из мрамора

и содержит повышенное количество сульфитов, сульфатов, нитритов, нитратов, хлоридов и фторидов или по крайней мере один из этих компонентов.

В целом поступление SO_2 и NO_x в атмосферу из антропогенных источников в 2–3 раза превышает естественное (например, из вулканов, почв, болот, морских вод) [Galloway, 1995]. Наряду с SO_2 и NO_x атмосферными загрязнителями кислого характера являются HCl и HF . Выбросы последних носят локальный характер — производство эмалей, фарфора, сжигание отходов и установки для пиролиза (выделение HCl), производство алюминия, стекольное производство (выделение HF).

Оксиды серы и азота, продукты их превращения (SO_4^{2-} и NO_3^-) существуют в атмосфере в среднем несколько дней. Этот промежуток времени слишком мал, чтобы загрязнитель мог распространиться в глобальном масштабе. При средней скорости переноса 400 км/сут они могут быть перенесены на расстояние от 400 до 1200 км. Оксиды выпадают в виде дождя, содержащего H_2SO_4 и HNO_3 , и сухих осадков в форме аэрозолей.

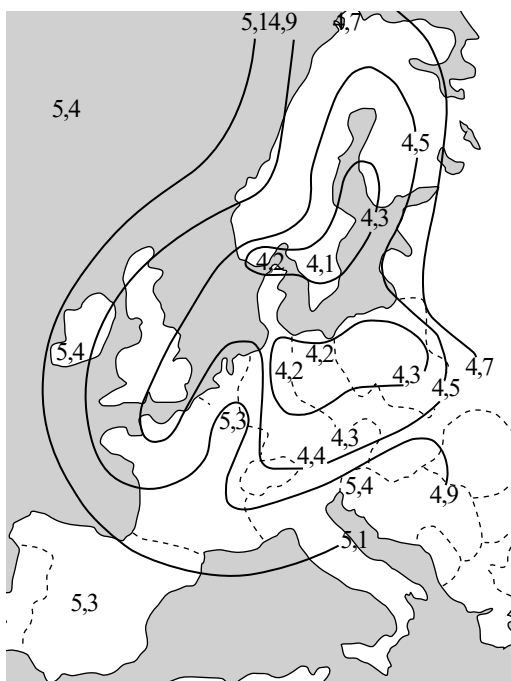


Рис. 2.3. Среднегодовые значения pH дождей над Европой в 1985 г. [Schaug et al., 1987]

Поэтому в соседних географических районах, где осуществляются разные по объему выбросы оксидов серы и азота, в атмосфере может наблюдаться большое различие концентраций SO_2 и NO_x (рис. 2.3) и соответственно выпадение кислотных дождей носит локальный характер.

В значительной степени образование кислотных дождей связано с нарушением цикла серы. В природном круговороте этого элемента окислительные и восстановительные процессы сбалансированы. Антропогенная деятельность человека приводит к превалированию окислительных процессов и к образованию сульфатов, что нарушает существующее кислотно-основное равновесие в окружающей среде.

Наиболее распространенными соединениями серы, поступающими в атмосферу, являются SO_2 , SO_4^{2-} , COS, CS_2 , H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ (диметилсульфид), $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ (метилсульфоновая кислота) (рис. 2.4).

Источники и примерные количественные показатели (что связано с различной оценкой в разных источниках) природных и антропогенных выбросов соединений серы в атмосферу представлены в табл. 2.1.

Из таблицы следует весьма существенный антропогенный вклад в общий выброс соединений серы в атмосферу, причем результат деятельности человека формируется в основном из оксидов этого элемента, прежде всего оксида серы (IV). Вклад техногенной активности в образование кислотных дождей представляется тем более значительным, если проанализировать такой превалирующий источник, как поверхность океанов. После испарения капель воды, поступающих в атмосферу с поверхности океанов, остается

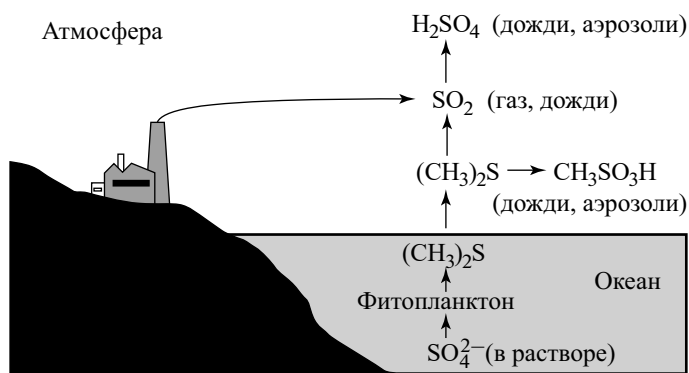


Рис. 2.4. Природные и антропогенные процессы, приводящие к выбросу соединений серы в атмосферу

морская соль, содержащая наряду с ионами натрия и хлора соединения серы — сульфаты. Однако частицы соли из-за своих больших размеров быстро выпадают из атмосферы, и, таким образом, только ничтожная часть серы попадает в верхние слои или распыляется над сушей. Среди источников выбросов оксида серы (IV) на первом месте стоит сжигание угля, которое дает до 70% от общего вклада антропогенных процессов. Это связано с тем, что содержание серы в угле достаточно велико. Содержание серы в различных видах ископаемого топлива приведено в табл. 2.2. В процессе горения сера превращается в сернистый газ, а часть ее остается в золе в составе твердых соединений. Естественно, что на сегодняшний день применение нефтепродуктов происходит после их обессеривания (что само по себе может являться источником выбросов оксидов серы в атмосферу).

Помимо предприятий, использующих сжигание угля, к основным источникам образования SO_2 относятся металлургическая промышленность (переработка сульфидных руд меди, свинца и цинка), а также предприятия по производству серной кислоты и переработке нефти (последнее связано с процессами извлечения соединений серы из нефтепродуктов). Одним из промышленных процессов, приводящих к очень высокому локальному уровню содержания SO_2 , является обжиг серных руд. Этот процесс пред-

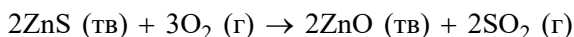
Таблица 2.1. Природные и антропогенные источники образования атмосферных соединений серы

| Источники | Количество выбросов серы в год, млн т |
|---------------------------------|---------------------------------------|
| Природные | |
| Разрушение органических веществ | 30–40 |
| Вулканическая деятельность | 2 |
| Поверхность океанов | 50–200 |
| Антропогенные | 60–70 |

Таблица 2.2. Содержание серы в различных видах топлива

| Вид топлива | Содержание серы, % |
|----------------------|--------------------|
| Лигнин | 1,1–1,6 |
| Северный бурый уголь | 2,8–3,3 |
| Каменный уголь | 1,4 |
| Нефть, нефтепродукты | 0,1–3,7 |

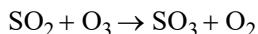
ставляет собой окисление сульфида металла, сопровождающееся выделением оксида серы (IV):

**Схема 2.1**

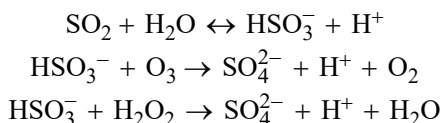
Следует отметить, что образование кислотных дождей не ограничивается попаданием в атмосферу оксида серы (IV). В атмосфере SO_2 претерпевает ряд химических превращений, важнейшие из которых — окисление и образование серной кислоты (основной компонент кислотных осадков). Образование только слабой и неустойчивой сернистой кислоты не может придать кислым осадкам тот мощный токсичный и деструктивный эффект, который наблюдается в действительности. Окисление оксида серы (IV) может проходить разными путями и под действием различных факторов. Так, ультрафиолетовое излучение может привести молекулу SO_2 в возбужденное состояние: при длине волны менее 320 нм — в синглетное, при длине волны 32–390 нм — в триплетное. Частицы SO_2 , находящиеся в триплетном состоянии, реагируют с кислородом воздуха и через радикалы SO^\bullet превращаются в молекулы SO_3 . Большое значение имеет окисление оксида серы (IV) с участием присутствующих в воздухе радикалов OH^\bullet (их образование в атмосфере подробно рассмотрено в разд. 3.1):

**Схема 2.2**

Возможен окислительный процесс и при реакции с озоном:

**Схема 2.3**

Во влажной атмосфере из оксида серы (IV) первоначально образуется сернистая кислота, которая затем при реакции с озоном либо пероксидом водорода (он может образоваться из органических пероксидов во влажном воздухе) дает серную кислоту:

**Схема 2.4**

Отмечается также, что процессы окисления могут катализироваться ионами металлов (например, железа, марганца), находящимися на поверхности частиц пыли или растворенными в каплях атмосферной влаги.

Существенную роль в образовании кислотных дождей играют также оксиды азота. Их образование занимает значительное место среди техногенных реакций при высокотемпературных процессах:



Схема 2.5

Растущий выброс оксидов азота в атмосферу в значительной степени связан с развитием автотранспорта. Тенденция к более полному использованию топлива приводит к увеличению выбросов NO_x , так как повышение эффективности функционирования двигателя связано с ростом температуры в рабочей зоне. Это приводит к ускорению процессов взаимодействия кислорода и азота воздуха, попадающих в зону сгорания, и соответственно к повышению выбросов оксидов азота.

Образование азотной кислоты — компонента кислотных дождей — может протекать несколькими путями: как по традиционной схеме взаимодействия NO_2 с водой в присутствии кислорода

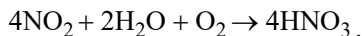


Схема 2.6

так и в результате реакции с радикалами OH^\bullet , возникающими при фотоллизе паров воды ультрафиолетовым излучением



Схема 2.7

В целом наблюдаются положительные тенденции в решении проблемы кислотных дождей, что связано с развитием систем очистки и мониторинга отходящих газов, переходом на более чистые энергоносители (газ по сравнению с углем) для фиксированных локальных источников (промышленных предприятий, тепло-, электростанций и т. п.). Однако вопросы минимизации кислотных выбросов для распределенных источников, в первую очередь для транспорта, остаются весьма актуальными.

2.3. Наиболее опасные ксенобиотики в окружающей среде

2.3.1. Общие закономерности поведения металлов в окружающей среде

Металлы — это основа человеческой цивилизации. Неудивительно, что объемы их добычи и использования огромны. Считается, что если добыча данного элемента опережает его естественный перенос в биогеохимическом цикле в 10 раз, то такой элемент должен рассматриваться как

загрязнитель. По многим металлам эта норма перекрыта сейчас в 15–20 и более раз. Особенно опасно загрязнение окружающей среды так называемыми тяжелыми металлами, к которым условно относятся по массе элементы, начиная с железа. Подавляющее большинство этих металлов относится к переходным.

Словосочетание «**тяжелые металлы**» большинством людей сейчас воспринимается как синоним понятия «**токсичные металлы**». Однако роль этой группы элементов двойственна. С одной стороны, многие из причисляемых к этой группе элементов *жизненно необходимы* (эссенциальны) для различных живых организмов, для нормального протекания физиологических процессов, а с другой — *токсичны* при повышенных концентрациях. Их соединения и ионы, попадая в организм, взаимодействуют с рядом ферментов, подавляя их активность.

К жизненно необходимым относятся такие тяжелые металлы, как Mn, Ni, Cu, Cr, Co, V и Zn. Все они наряду с железом и молибденом входят в состав ферментов или их активаторов. Так, марганец обнаружен в группах ферментов, ответственных за синтез специфических полисахаридов, входящих в состав хрящей. Он также присутствует в структурах супероксиддисмутазы, фосфаттрансферазы, ДНК-полимеразы.

Цинк входит в состав почти 200 ферментов. Один из самых распространенных — карбоангидраза, катализирующая обратимую гидратацию CO_2 и участвующая в тканевом обмене всех органов. К числу цинксодержащих ферментов также относятся типичные катализаторы гликолиза (алкоголь-, лактат- и глицеральфосфатдегидрогеназы) и др.

Медь в живых организмах входит в состав белков: у млекопитающих это в основном белок сыворотки крови церулоплазмин, синтезируемый в печени. У беспозвоночных медь содержится в дыхательном пигменте гемоцианине (функциональный аналог гемоглобина у позвоночных).

Биологическая роль хрома заключается в участии в липидном, а также в углеводном обмене: при сахарном диабете содержание хрома в тканях человека понижено. Несколько отлично влияние никеля. В организмах животных никельсодержащие ферменты не выявлены. Он обнаружен в уреазах, широко распространенных в растениях и найденных у ряда микроорганизмов. Никель также присутствует в составе ферментов метанового брожения архебактерий.

Индивидуальная потребность организмов в перечисленных металлах весьма невелика. Так, в организме взрослого человека общее содержание марганца составляет около 8 мг. Между тем многие элементы могут аккумулироваться в живых организмах, а превышение естественных уровней содержания этих металлов часто приводит к тяжелым нарушениям метаболизма, высшей нервной деятельности, эмбриогенеза и т. д.

В число экологически значимых тяжелых металлов включены марганец, никель, медь, хром, кобальт, ванадий, цинк, железо, молибден, свинец, кадмий, ртуть и сурьма (а также металлоиды селен и мышьяк). Включение последних связано с их высокими токсическими свойствами.

Как видно, большинство из них, за исключением непереходных цинка, кадмия, ртути и свинца, относятся к *d*-элементам. Благодаря наличию вакансий в электронных оболочках *d*-элементы легче образуют комплексные соединения, в том числе и с биополигандами. В этом свойстве проявляется их как положительное, так и отрицательное влияние на живые организмы. Жизненно важные металлы из числа *d*-элементов в составе биомолекул выступают в качестве составляющих эффективных биокатализаторов и участвуют в метаболизме. При этом сходные физико-химические свойства ряда *d*-элементов являются причиной сходного поведения в однотипных процессах. Так, в состав гемоглобина крови почти всех высших животных, выполняющего функцию переносчика кислорода, входит железо, тогда как у некоторых беспозвоночных организмов (черви, моллюски, морские хордовые животные асцидии) кислород переносится медь- или ванадийсодержащими белками. Однако это сходство служит предпосылкой к тому, что проникновение в организм из внешней среды избыточных количеств одного или нескольких сходных *d*-элементов может привести к неравноценной замене комплексообразователя в ферментах.

Ионы непереходных металлов Pb^{2+} , Hg^{2+} , CH_3Hg^+ и Cd^{2+} обладают свойствами образовывать прочные комплексы с аминокислотами и другими биомолекулами, содержащими концевые тиогруппы (HS^-). Например, весьма прочный комплекс с тиогруппой образует катион метилртути CH_3Hg^+ . Установлено, что ионы ртути именно по этому механизму ингибируют более 100 различных ферментов. Из-за такого действия ионы свинца, ртути и кадмия относят наряду с алкилирующими HS -группу органическими токсикантами к категории тиоловых ядов.

Другой важный механизм токсического действия ртути и свинца заключается в вытеснении металлов ферментов из металлсодержащих комплексов, приводящем к потере последними биологической активности. Так, например, происходит дезактивация участвующих в синтезе гема ферментов карбоангидразы и аминолевулинатдегидрогеназы в результате замены иона Zn^{2+} на Hg^{2+} или на Pb^{2+} .

Токсический эффект тяжелых металлов связан также с нарушением синтеза различных форм цитохрома P-450 монооксигеназ. Поскольку цитохром P-450 отвечает за окисление ксенобиотиков, делающее возможными и их последующую конъюгацию и выведение из организма, нарушение этой системы приводит к накоплению органических токсикантов в тканях и органах. Тяжелые металлы ингибируют также некоторые звенья второй фазы детоксикации, в ходе которой собственно и осуществляется конъюгация подвергнувшегося окислению ксенобиотика с остатком глюкуроновой или серной кислоты.

Цитохромы P-450 участвуют в метаболизме не только ксенобиотиков, но и эндогенных биологически активных веществ — гормонов, андровитаминов группы D, холестерина и т.д. Поэтому нарушение их синтеза или снижение активности может вызвать глубокие нарушения самых различных процессов в живых организмах.

В присутствии ионов свинца, ртути, хрома, кадмия и других тяжелых металлов отмечена активация пероксидного и свободнорадикального окисления. В результате интенсификации этих процессов повреждаются неко-

Особенностью металлов как загрязнителей является то, что в отличие от органических загрязняющих веществ, подвергающихся процессам разложения, металлы способны лишь к перераспределению.

Поступление тяжелых металлов в окружающую среду имеет как естественное, так и техногенное происхождение. Техногенная доля меди и цинка в атмосфере 75%, кадмия и ртути — 50%, никеля — 30%, кобальта — 10%. Наиболее высокая эмиссия в атмосферу до недавнего времени была характерна для свинца — 50–80%, что связывалось с активным применением тетраалкилсвинца в качестве антидетонационных добавок к бензину.

Металлы-токсиканты в различных формах способны загрязнять все три области биосферы: воздух, воду и почву.

В атмосфере тяжелые металлы присутствуют в форме органических и неорганических соединений в виде пыли и аэрозолей, реже — в газообразной форме (например, ртуть). Основные механизмы выведения тяжелых металлов из атмосферы — вымывание осадками и осаждение на подстилающую поверхность. В водных средах тяжелые металлы присутствуют в трех формах: взвешенной, коллоидной и растворенной (рис. 2.5). Последняя представлена свободными ионами и растворимыми комплексными соединениями с органическими и неорганическими лигандами. Среди неорганических соединений чаще всего встречаются галогениды, сульфаты, фосфаты, карбонаты и др. Среди органических лигандов наиболее прочными являются комплексы гуминовых и фульвокислот (преимущественно низкомолекулярных), входящих в состав гумусовых веществ почвы и природных вод. Например, распространенный минерал марганца пиролюзит (MnO_2) легко растворяется в воде, содержащей фульвокислоты. При этом происходит восстановление до Mn^{2+} , включающегося в комплексы с фульвокислотами. Такую же способность проявляют и гуминовые кислоты. Их способность растворять сульфиды металлов уменьшается в ряду $\text{Ni} < \text{Zn} < \text{Cu} < \text{Co} < \text{Mn}$. Иной порядок расположения растворимости в присутствии гумусовых соединений карбонатов этих же металлов: $\text{Mn} < \text{Cu} < \text{Zn} < \text{Ni} < \text{Co}$.

Наиболее активны в выщелачивании низкомолекулярные фракции гуминовых кислот с массами < 500 а.е.м. Структурные фрагменты гуминовых кислот, ответственные за связывание с металлами, приведены ниже (рис. 2.6).

Структуры образующихся комплексов можно представить следующим образом (рис. 2.7).

На процессы комплексообразования с гумусовыми веществами значительное влияние оказывает pH воды. С повышением pH увеличивается степень ионизации функциональных групп кислотного характера и возрастает степень включения металлов в комплексы. В случае фульвокислот из пресноводных водоемов удельное количество комплексообразующих центров при изменении pH от 4 до 6 возрастает примерно в четыре раза. С другой стороны, увеличение водородного показателя благоприятствует протеканию конкурентного процесса — гидролиза.

Следует заметить, что значительная часть тяжелых металлов переносится поверхностными водами во взвешенном состоянии.



Рис. 2.5. Формы миграции металлов в природных водах [Линник, Набиванец, 1986]

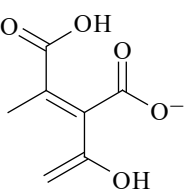


Рис. 2.6. Структурные фрагменты гуминовых кислот, ответственные за связывание с металлами

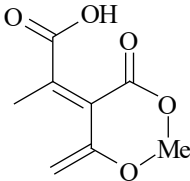
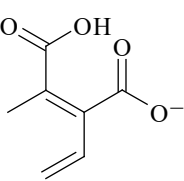
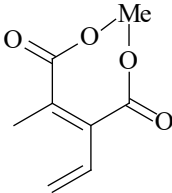


Рис. 2.7. Структуры комплексов гуминовых кислот с металлами



Сорбция металлов донными отложениями зависит от особенностей их состава и содержания органических веществ. В конечном счете переходные металлы в водных экосистемах концентрируются в придонных осадках и в биоте, в то время как в самой воде они остаются в сравнительно небольших концентрациях. Так, при концентрации ртути в донных отложениях 80–80 мкг/кг ее содержание в воде не превышает 0,1–3,6 мкг/кг. Уровни

содержания переходных металлов в почвах зависят от окислительно-восстановительных и кислотно-основных свойств последних, водно-теплового режима и геохимического фона территории. Обычно с увеличением кислотности почв подвижность элементов возрастает. Так, при $\text{pH} < 7,7$ ионная форма цинка в почве представлена гексаакваионом $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, тогда как при $\text{pH} > 9,1$ отмечается существование $\text{Zn}(\text{OH})_2$ или $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$. Установлено, что тяжелые металлы в почвах содержатся в водорастворимой, ионообменной и непрочно адсорбированных формах.

Значительное обогащение природной среды тяжелыми металлами наряду с низким природным уровнем этих металлов в биосфере и высокой токсичностью требует постоянного контроля за их содержанием не только в объектах окружающей среды, но и в пищевых продуктах. Загрязнение пищевых продуктов тяжелыми металлами наблюдается для сельскохозяйственных культур, выращиваемых на полях вблизи промышленных предприятий или загрязненных городскими отходами и продуктами их переработки. Кроме того, токсичность тяжелых металлов проявляется, как правило, на кислых и редко — на нейтральных и щелочных почвах. Поглощение металла и его аккумуляция растением зависят также от типа последнего. В растении металл распределяется неравномерно. Так, медь и цинк концентрируются преимущественно в корнях, а кадмий — в листьях.

Проблема загрязнения окружающей среды металлами ставит вопрос об очистке природных объектов от последних. Так как переходные металлы малоподвижны в почве, от них избавляются, удаляя загрязненный слой. Другим способом является удаление самих металлов с помощью доступных хелатообразующих реагентов (например, этилендиаминтетрауксусной кислотой). При этом металлы переходят в лабильную форму и опускаются в почве на уровень ниже корневой системы (использовалось в Японии для очистки территорий от кадмия). Однако существует опасность загрязнения подземных вод. Поступление тяжелых металлов по пищевой цепи минимизируется выращиванием на загрязненных полях только кормов для животных или тех культур, которые используются для питания человека в малых дозах. Эффективным средством снижения концентрации подвижных форм тяжелых металлов является известкование кислых почв для увеличения pH .

Следует отметить, что в организмах сами тяжелые металлы влияют друг на друга. Возможны следующие типы влияния:

- *аддитивность* — суммирование эффектов;
- *синергизм* — усиленное сочетание эффектов;
- *антисинергизм* — нейтрализация эффектов;
- *антагонизм* — биохимическая замена одного элемента другим из-за химического родства, конкуренции.

Так, смесь, содержащая цинк и медь, в 5 раз более токсична, чем можно предполагать, суммируя их действия. Цинк и кадмий действуют аддитивно. Кальций и стронций, бериллий и магний — пары антагонистов.

Рассмотрим поведение отдельных представителей металлов в биосфере.

2.3.1.1. Ртуть в окружающей среде

Ртуть — один из лидеров группы металлов, представляющих наибольшую опасность для людей. До индустриальной эры ртуть не оказывала на жизнь организмов практически никакого действия, так как ее концентрация в природе мала и подвижность в биосфере низка. Среднее содержание ртути в литосфере (ее кларк) составляет $8,3 \cdot 10^{-6}$. Она образует самостоятельные минералы, такие как киноварь и метациннабарит (HgS), линингстонит (HgSb_4S_7) и др. Встречается также в виде жидкой ртути. Труднорастворимые сульфидные минералы довольно активно выщелачиваются водами с высоким содержанием гумусовых соединений.

Весьма значительными источниками ртути служат также некоторые районы залегания минералов-концентраторов, к числу которых относятся сфалерит (ZnS), а также самородное золото и серебро. О высоком содержании ртути в золоторудных месторождениях говорит то, что при добыче 1 т золота в окружающую среду поступает до 100 кг ртути. В некоторых золото-ртутных месторождениях России содержание ртути намного превосходит содержание золота (10–3000 и 2–10 г на 1 т породы соответственно). В атмосферу этот металл поступает в виде паров в результате дегазации земных недр, а также в форме различных соединений в составе вулканического и морского аэрозоля.

Схема круговорота ртути (см. рис. 1.9) показывает значительное отличие современного состояния от ее круговорота до появления человека и существенный вклад антропогенного фактора в цикл данного элемента. Можно выделить три основные группы отраслей промышленности, выбрасывающие наибольшие количества ртути:

- 1) предприятия цветной металлургии, извлекающие ртуть из ее руд и концентратов;
- 2) предприятия, добывающие и перерабатывающие руды различных металлов и углеводороды, а также производящие цемент и флюсы;
- 3) предприятия, на которых ртуть является одним из элементов производственного цикла (в их число входят электротехническая и электронная отрасли, химические производства фунгицидов, красителей, хлора и каустической соды).

Этот металл и его соединения широко применяются в промышленности, сельском хозяйстве, медицине, а также в быту. В современных крупных городах заметным источником оказываются люминесцентные лампы, батареи, содержащие ртуть, лечебные заведения, в которых используются ртутьсодержащие дезинфицирующие растворы и некоторые зубопротезные материалы, а также различные лаборатории, где применяются ртутьсодержащие реактивы и оборудование.

В природе ртуть присутствует в трех состояниях: элементарном, одновалентном, двухвалентном.

В пресных водоемах среднее содержание ртути колеблется от 0,0001 до 2,8 мкг/л. В водных экосистемах ртуть присутствует в составе различных комплексов, соотношение которых зависит от конкретных условий среды. При значении $\text{pH} > 6$ основной формой является комплекс $[\text{Hg}(\text{OH})_2]$. В сла-

бокислых водах при достаточной концентрации ионов хлора подавляющая часть ртути может находиться в форме HgCl_2 . В богатых гуминовыми веществами водах при значении pH от 6 до 9 она практически полностью включается в прочные комплексы с гуминовыми и фульвокислотами. Данные по молекулярно-массовому распределению говорят о преимущественном нахождении ртути в составе низкомолекулярных комплексов (<500–1000). Гуминовые вещества при $\text{pH} > 2$ могут восстанавливать двухвалентную ртуть до элементарной.

Значительную роль в миграции ртути играют также ее коллоидные и взвешенные формы, поскольку она активно сорбируется на глинистых частицах. Их осаждение приводит к накоплению ртути в донных осадках. Высвобождение ртути в подвижные формы и вторичное загрязнение окружающей среды могут происходить как абиотически, так и при участии живых организмов. В водных системах относительно малотоксичные неорганические соединения ртути различными путями могут превращаться в высокотоксичные — так называемое метилирование ртути:

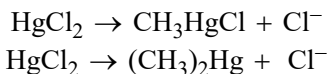


Схема 2.8

Донорами метильных групп способны служить гуминовые и фульвокислоты: экспериментально установлено образование метилртути в суспензии гуминовых кислот при pH 6–8 и температурах 20–70 °C. Однако главную роль в метилировании ртути играют микроорганизмы. Метильные группы переносятся на ион ртути от метилкобаламина — специфического кофермента (небелковой части фермента) бактерии. Биохимическое метилирование осуществляют организмы разных таксономических групп: анаэробные и аэробные бактерии, актиномицеты. У всех этих микроорганизмов процесс идет по механизму переноса частицы CH_3^- и катализируется ферментом метилтрансферазой с метилированной формой витамина B_{12} (метилкобаламин $\text{CH}_3\text{CoB}_{12}$) в качестве простетической группы:

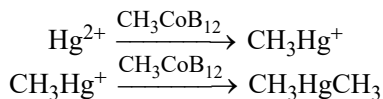


Схема 2.9

Кроме метилкобаламина в качестве метилирующих коферментов выступают S-аденозилметионин и N_5 -метилтетрагидрофолаты. Они переносят метильную группу в виде карбкатиона CH_3^+ , и при этом реализуется иной механизм процесса.

Донором метильной группы в реакции, катализируемой трансметилазой, может служить также холин. Так, гриб *Neurospora* метилирует соли ртути, связанные в комплексы с гомоцистеином (α-амино-γ-тиомасляная кислота):

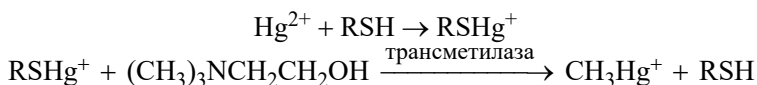


Схема 2.10

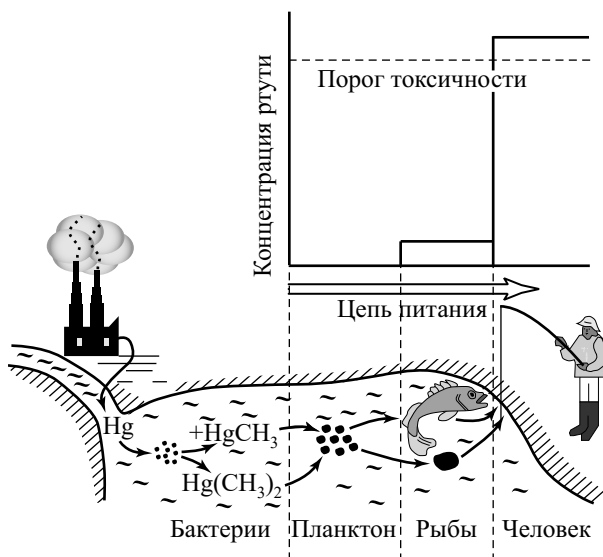


Рис. 2.8. Микробиологический метаболизм ртути и ее накопление в цепи питания

Образующиеся в результате процессов метилирования моно- и диметилртуть весьма различны по своим свойствам. $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ гидрофобна, липофильна и довольно летуча, а монометилртуть хорошо растворима как в воде, так и в липидах. Вследствие этого монометилртуть легко проникает через кожные покровы и другие физиологические барьеры организмов. Особенно интенсивно бионакопление метилированных форм ртути происходит в водных экосистемах. При этом наблюдается выраженная экологическая магнификация — увеличение концентрации токсиканта при переходе от низших трофических уровней экосистемы к высшим (рис. 2.8). Если в планктоне водной экосистемы содержание ртути составляет примерно 10 мкг/кг, то в мышечных тканях хищных рыб оно достигает 500–1500 мкг/кг, а у птиц-рыболовов — 3000–14 000 мкг/кг. Время нахождения ртути в тканях живых организмов велико, что связано с ее крайне медленным выведением из биоструктур. Для большинства тканей человеческого организма период полувыведения составляет 70–80 сут. Утилизация этого металла в живых системах осуществляется путем связывания со специфическими низкомолекулярными белками, накопление которых происходит в ответ на постоянное попадание ртути в организм.

Следствием отравления ртутью является болезнь Минамата (по названию с. Минамата в Японии, где в 1953 г. она впервые массово зафиксирована). Ее симптомы — потеря чувствительности языка и губ, нарушение речи и координации движения, что свидетельствует о значительных изменениях в центральной нервной системе. Отмечено воздействие ртути и на репродуктивную систему.

2.3.1.2. Свинец в окружающей среде

Токсикологии свинца в последние годы уделяется особое внимание, так как его содержание в окружающей среде растет очень быстро. Этот металл принадлежит к числу малораспространенных элементов (содержание в земной коре по массе — $1,6 \cdot 10^{-3}\%$). Производство и потребление свинца остается высоким и стабильным на протяжении всего XX в. (в 1970 г. добыто 34 млн т). Расходование (цифры приблизительные): 40% — для производства аккумуляторных батарей, 12% — в строительстве, 6% — покрытие кабелей. До 20% использовалось для производства тетраэтилсвинца и тетраметилсвинца — антидетонационных добавок к топливу до запрета на использование этилированных бензинов (в России его производство и применение запрещены с 1 января 2003 г.). Такая активная деятельность человека привела к существенным нарушениям природного цикла этого элемента. Перемещение свинца и его соединений представлено на рис. 2.9.

Как следует из схемы, свинец попадает в окружающую среду различными путями. Один из распространенных — взаимодействие с водой и кислородом воздуха:

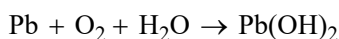


Схема 2.11

В основных средах свинец может накапливаться в значительных концентрациях, образуя растворимые плюмбиты:

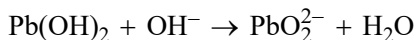


Схема 2.12

Если в воде присутствует CO_2 , то это приводит к образованию довольно хорошо растворимого гидрокарбоната свинца:

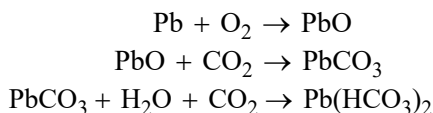


Схема 2.13

Органические комплексы свинца становятся значимыми только при достаточно высокой концентрации лигандообразователей.

Интенсивность сорбции-десорбции свинца речными отложениями зависит от особенностей их литологического состава и от содержания органических веществ. При отсутствии растворимых комплексообразующих форм свинец полностью сорбируется при $\text{pH} > 6$. Уровень общего содержания свинца в атмосферных осадках обычно колеблется от 1 до 50 мкг/л. В промышленных районах он может достигать 1000 мкг/л.

Воздействие свинца на живые организмы, в частности на человека, сводится к следующему. Неорганические соединения свинца нарушают обмен



Рис. 2.9. Схема перемещения свинца и его соединений в окружающей среде: 1 — загрязнение свинцом воды, проходящей по трубам; 2 — вымывание свинца из пород и руд; 3 — рудоперерабатывающие процессы; 4 — получение чушкового свинца; 5 — прокат труб; 6 — сточные воды; 7 — выбросы в атмосферу; 8 — адсорбция свинца растениями из загрязненной атмосферы; 9 — употребление человеком загрязненной сельхозпродукции; 10 — использование загрязненной питьевой воды; 11 — попадание свинца в растения через корневую систему; 12 — выбросы в атмосферу при выплавке; 13 — поедание загрязненных растений животными; 14 — употребление человеком мяса животных; 15 — изготовление свинецсодержащих красок; 16 — попадание свинца с красками в организм человека; 17 — покрытие посуды свинцовой глазурью; 18 — попадание свинца в пищу из глазурованной посуды

веществ и являются ингибиторами ферментов, вызывают умственную отсталость, заболевание мозга. Попадая в клетки, свинец (как и многие другие переходные металлы) дезактивирует ферменты. Реакция идет по сульфгидрильным группам белковых составляющих ферментов:

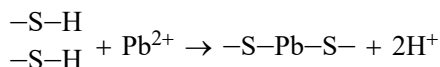


Схема 2.14

Свинец может заменять кальций в костях, становясь постоянным источником отравления. Кроме того, он депонируется в мышцах, печени, почках, селезенке, головном мозге, сердце и лимфатических узлах. Для свинцовой интоксикации характерна «свинцовая колика» — резкий спазм сосудов, повышение артериального давления, спастико-атонические явления в кишечнике, появление судорожных припадков, развивается гипохромная анемия [Гарин и др., 2001]. Смертельная доза свинца для человека составляет 20–50 г.

Органические соединения свинца еще более токсичны, чем неорганические.

2.3.1.3. Кадмий в окружающей среде

Кадмий считается более токсичным для человека, чем свинец, и отнесен Всемирной организацией здравоохранения к числу наиболее опасных для здоровья веществ. По распространенности в природе кадмий относится к редким и рассеянным элементам: среднее содержание его в земной коре около $1,3 \cdot 10^{-6}\%$. Он не образует самостоятельных рудных месторождений, а является спутником цветных металлов. В частности, кадмий содержится в форме сульфида в составе основного минерала цинка — сфалерита. В количестве до 15 мг/кг он содержится в фосфатных осадочных породах.

Основными природными источниками выброса кадмия в атмосферу служат вулканические процессы и выветривание. Глобальный поток кадмия вулканического происхождения составляет от 100 до 500 т/год.

В гидросферу кадмий попадает в результате эрозии и выщелачивания минералов. При этом сульфид кадмия переходит в сульфат. Высокая растворимость CdSO_4 в воде обуславливает высокую миграционную способность этого металла. Ежегодное поступление его в гидросферу оценивается примерно в 15 000 т. Среднее содержание кадмия в морской воде равно примерно 0,1 мкг/л, а в речной оно обычно менее 0,02 мкг/л. Ежегодное производство кадмия в мире составляет около 20 000 т. Он находит все большее применение в гальванике, производстве полимеров, пигментов, никель-кадмиевых аккумуляторов и батарей. В химической промышленности кадмий применяется в качестве компонента катализаторов. Это приводит к проблеме кадмиевого загрязнения окружающей среды. На территориях, вовлеченных в хозяйственную деятельность человека, кадмий накапливается в организмах обитающих там животных и с возрастом увеличивается до критических для их жизни величин. Основными антропогенными источниками кадмия в окружающей среде служат предприятия по добыче цинка, гальваническое производство. Значительное количество этого элемента выбрасывается с городскими отходами, содержащими отработанные батареи и пластмассы.

Кадмий по своим химическим свойствам родствен цинку, и в природных циклах они сопутствуют друг другу. Кадмий может замещать цинк в ряде биохимических процессов в организме и нарушать эти процессы (например, выступать как псевдоактиватор белков, цинксодержащих ферментов — гидроксилаз). Для него это характерный путь попадания в цепь питания. Фермент деактивируется, а организмы, в которые попал кадмий, могут служить пищей для других живых существ.

Симптомы кадмиевого отравления: белок в моче, поражение центральной нервной системы, острые костные боли, дисфункция половых органов. Кадмий влияет на кровяное давление, может служить причиной образования камней в почках (в почках он накапливается особенно интенсивно). Причиной попадания кадмия в пищевые цепи являются промышленные газообразные выбросы. Человек получает кадмий в основном с растительной пищей, так как он легко усваивается растениями из почвы (до 70%). Очень

большую опасность в этом отношении представляют грибы. Луговые шампиньоны могут накапливать до 170 мг на 1 кг грибов.

Недостаток железа в организме усиливает аккумуляцию кадмия. Опасность представляют все химические формы кадмия. Смертельной для человека может быть одноразовая доза 30–40 мг. Особенностью кадмия является большое время удержания (за 1 сут из организма выводится около 0,1% от полученной дозы).

2.3.1.4. Прочие металлы и металлоиды в окружающей среде

Расширяя приведенный выше ряд токсичности металлов (разд. 2.3.1), элементы, относящиеся к этому классу, в определенном приближении по степени токсичности можно разделить на две группы:

- 1) токсичные металлы — ртуть, уран, индий, кадмий, медь, таллий, мышьяк, золото, ванадий, платина, бериллий, серебро, цинк, никель, висмут, марганец, хром, палладий, свинец, осмий, барий, иридий, олово, кобальт, галлий, молибден, скандий, сурьма, рутений, родий, лантан, лантаноиды;
- 2) малотоксичные металлы — алюминий, железо, германий, кальций, магний, стронций, цезий, рубидий, литий, титан, натрий.

В настоящем разделе, в дополнение к рассмотренной выше тройке металлов-лидеров по воздействию на биосферу, рассматривается ряд элементов металлической природы, также оказывающих существенное воздействие на окружающую среду либо вследствие высокой токсичности, либо в результате широкого применения.

Соединения бериллия

Бериллий относится к рассеянному элементу; его содержание в земной коре не превышает $3,8 \cdot 10^{-4}\%$. Основными минералами бериллия являются силикаты и оксиды, например берилл $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$. Этот металл находит широкое применение: в виде сплавов с алюминием он используется в самолетостроении и во всех элементах конструкций космических кораблей, в атомной технике в качестве отражателя и замедлителя нейтронов в реакторах. Антропогенное загрязнение объектов окружающей среды бериллием связано с его извлечением из руд и рафинированием. В атмосферу он поступает также с продуктами сгорания нефти и углей. Источники поступления в окружающую среду — рудники, металлургические и приборостроительные предприятия, сплавы.

В поверхностные и грунтовые воды бериллий поступает также в результате естественных процессов выщелачивания, особенно интенсивного в местах его рудных скоплений. Он вымывается с высокой скоростью водами с большим содержанием фторид- и сульфат-ионов, с которыми Be^{3+} образует прочные комплексы.

В нейтральных водах бериллий присутствует в форме гидроксокомплексов $[\text{Be}(\text{OH})]^+$, при значении pH от 3 до 5 — в составе комплексов $[\text{Be}_2(\text{OH})_2]^{2+}$ и $[\text{Be}_3(\text{OH})_3]^{3+}$. Он также входит в состав взвесей, образуемых тонкодисперсными глинами и гидроксидами железа и марганца. В нейтральных водах бериллий образует комплексы с органическими кислотами.

Бериллий — высокотоксичный элемент. Он обладает широким спектром биологического действия. Вызываемые им нарушения обменных процессов в значительной мере обусловлены его способностью вытеснять магний, марганец и другие жизненно необходимые металлы из молекул ферментов. Проникновение бериллия в ядра клеток приводит к снижению активности ферментов синтеза ДНК и ошибкам при делении и репликации дезоксирибонуклеиновых кислот. У сухопутных животных бериллий накапливается в основном в легких и скелете. Токсические эффекты — острая пневмония, бериллез (влияние на сердце), рак легких (при вдыхании пыли).

Предельно допустимая концентрация — $0,001 \text{ мг/м}^3$.

Соединения ванадия

Наиболее распространенные формы в окружающей среде — V^{2+} , V_2O_5 . Степень токсичности низкая-средняя. Токсические эффекты — конъюнктивиты, фарингиты, кашель, в организме взаимодействует с холестерином.

Источники поступления в окружающую среду — отходы от сжигания нефти, бензина, масел; входит в состав сталей и сплавов.

Предельно допустимая концентрация — $0,5 \text{ мг/м}^3$ (из расчета на V_2O_5).

Соединения хрома

Наиболее распространенная форма в окружающей среде — CrO_4^{2-} . Степень токсичности средняя. Токсические эффекты — возможный канцероген. Источники поступления в окружающую среду — гальванические производства; входит в состав сталей и сплавов.

Предельно допустимая концентрация — $0,01 \text{ мг/м}^3$ (для CrO_3).

Соединения марганца

Наиболее распространенной формой марганца в окружающей среде является Mn^{2+} . Степень токсичности низкая. Попадание этого металла в окружающую среду в результате деятельности людей не представляет серьезной опасности, так как природное содержание этого металла в растениях, животных и почвах настолько высоко, что трудно значительно превысить его в результате техногенной активности. Тем не менее локальное воздействие марганца отмечается. Хотя он является необходимым элементом для растений и животных, иногда наблюдается хроническое отравление людей, работающих в горнодобывающей промышленности. Присутствие марганца в воздухе вредно влияет на организм человека, что выражается в прогрессирующем разрушении центральной нервной системы.

Источники поступления в окружающую среду — промышленные отходы, горнодобывающая промышленность, рудные воды.

Предельно допустимая концентрация — $0,2 \text{ мг/м}^3$.

Соединения железа

Наиболее распространенные формы в окружающей среде — Fe^{2+} , Fe^{3+} . Степень токсичности низкая. Токсические эффекты — при избыточных дозах повышает восприимчивость к инфекциям. Источники поступления в окружающую среду — изделия из железа, минеральные источники.

Предельно допустимая концентрация — $4\text{--}6 \text{ мг/м}^3$ (для FeO).

Соединения кобальта

Наиболее распространенная форма в окружающей среде — Co^{2+} . Степень токсичности низкая. Обычно считают, что кобальт не относится к особо опасным элементам, однако зарегистрированы случаи отравления этим элементом. Дозой для кобальта принято считать 0,25 мг. Токсические эффекты — отрицательное влияние на содержание гемоглобина в крови, может инициировать гиперлипемии, базедову болезнь.

Источники поступления в окружающую среду — металлургия, гальванические технологии, рудные воды, сплавы, металлические покрытия.

Предельно допустимая концентрация — 0,5 мг/м³.

Соединения никеля

Наиболее распространенная форма в окружающей среде — Ni^{2+} . Степень токсичности низкая. Никель весьма широко применяется в производстве источников тока и в гальванических операциях. Никель является общепринятым компонентом сплавов, используемых для чеканки монет. Токсические эффекты — предполагаемое канцерогенное действие. Источники поступления в окружающую среду — сплавы, металлические покрытия, отходящие газы в производстве никеля карбонильным методом (разложение $\text{Ni}(\text{CO})_4$), сжигание топлива. Огромные выбросы никеля сопровождают сжигание ископаемого топлива, при этом в атмосферу переходит 70 тыс. т никеля ежегодно. Считают, что карбонильный никель является в несколько раз более токсичным, чем оксид никеля. В легких человека карбонил разрушается и освободившийся никель осаждается на стенках альвеол.

Предельно допустимая концентрация: 0,5 мг/м³ (для NiO , Ni_2O_3 , Ni_2S_3), 0,0005 мг/м³ (для $\text{Ni}(\text{CO})_4$).

Соединения меди

Медь относится к жизненно необходимым и в то же время наиболее распространенным элементам земной коры. Кларк меди равен $4,7 \cdot 10^{-3}\%$. Наиболее распространенная форма в окружающей среде — Cu^{2+} . Главной природной формой являются сульфидные минералы. Минералы, содержащие медь, в наибольших количествах представлены халькопиритом CuFeS_2 , халькозином CuS_2 и ковеллином CuS . Большое значение имеет также малахит $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$.

Главный путь естественного поступления меди в гидросферу — микробиологическое и химическое выщелачивание из горных пород. Поведение и формы их существования в водных объектах, как и для большинства металлов, зависят от конкретных условий. В водах с достаточным содержанием CO_2 устойчивым оказывается малахит. В слабокислой среде с pH 5,5–6,5 значительная часть меди входит в состав гидрокомплекса $[\text{Cu}(\text{OH})]^+$. В результате гидролиза образуются гидрокомплексы $[\text{Cu}(\text{OH})_3]^-$ и $[\text{Cu}_2(\text{OH})_2]^{2+}$. Медь образует прочные комплексные соединения с органическими лигандами (второе место по прочности комплексов с фульвокислотами после ртути). Доля комплексов с гуминовыми веществами при значении pH 5,0–6,0 невелика, однако она значительно возрастает при увеличении pH. Соотношение между неорганическими и органи-

ческими комплексными соединениями зависит от содержания гуминовых веществ — для полного связывания меди достаточно концентрации фульвокислот на уровне 1 мг/л.

Источники поступления в окружающую среду — металлические покрытия, медные трубы, добывающая промышленность. Степень токсичности низкая-средняя. Наибольшие количества Cu поступают в живые организмы из водных объектов и с пищей. Медь играет важную роль в метаболизме железа. Токсичность ее в значительной степени объясняется нарушением транспорта железа и образования гемоглобина. Кроме того, наблюдаются следующие токсические эффекты — избыток в пище приводит к нарушению деятельности печени, болезни Вильсона.

Медь остроотоксична для большинства пресноводных организмов. Величина LC_{50} для беспозвоночных отмечена на уровне 500 мг/м³; ингибирование роста водных растений наблюдается при концентрациях меди порядка 100 мг/м³.

Предельно допустимая концентрация — 0,1 мг/м³.

Соединения цинка

Цинк относится к жизненно необходимым и в то же время наиболее распространенным элементам земной коры. Кларк цинка равен $1,5 \cdot 10^{-2}\%$. Наиболее распространенная форма в окружающей среде — Zn^{2+} . Главными природными формами цинка являются сфалерит ZnS и смитсонит $ZnCO_3$. Неантропогенный путь поступления цинка в гидросферу — микробиологическое и химическое выщелачивание из горных пород. В водах с достаточным содержанием CO_2 устойчивыми оказываются гидрокарбонатные и карбонатные комплексы цинка. В слабокислой среде с pH 5,5–6,5 значительная часть цинка входит в состав гидроксиокомплекса $[Zn(OH)]^+$, а также образующихся в результате гидролиза $[Zn(OH)_2]$ и $[Zn_2(OH)_6]^{2-}$.

Цинк образует прочные комплексные соединения с органическими лигандами. Доля комплексов с гуминовыми веществами при значении pH 5,0–6,0 невелика, однако она значительно возрастает при увеличении pH. Соотношение между неорганическими и органическими комплексными соединениями зависит от содержания гуминовых веществ — неорганические формы цинка преобладают при концентрации фульвокислот ниже 3 мг/л.

Наибольшие количества цинка поступают в живые организмы из водных объектов и с пищей. Избыток цинка вызывает у животных снижение содержания меди в печени. Степень токсичности низкая. Токсические эффекты — рвота при приеме больших доз.

Источники поступления в окружающую среду — сплавы, металлические покрытия, металлургия, рудные воды.

Предельно допустимая концентрация — 5 мг/м³.

Соединения мышьяка

Мышьяк широко распространен в содержащих фосфаты породах и соответственно встречается в виде примесей в фосфатных удобрениях или детергентах, производимых из этого сырья. Обычные формы мышьяка в природе — H_3AsO_3 , $As(OH)_3$, H_3AsO_4 . Степень токсичности высокая.

Токсические эффекты — накапливающийся яд, почечная недостаточность, рак легких и кожи, умственные расстройства. У человека острое отравление мышьяком вызывает появление металлического вкуса во рту, рвоту, сильные боли в животе, острую сердечно-сосудистую и почечную недостаточность, судороги. Хроническая интоксикация вызывает гиперпигментацию, кератоз, рак кожи. Смертельная доза для мышьяка составляет 0,06–0,2 г (от 1 до 2,5 мг As на 1 кг массы тела).

Источники поступления в окружающую среду — металлургия, пестициды, моющие средства, сжигание ископаемых топлив.

Предельно допустимая концентрация: 0,5 мг/м³ для большинства неорганических соединений, 0,3 мг/м³ в воде.

Соединения селена

Наиболее распространенные формы в окружающей среде — SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} . Степень токсичности высокая. Селен — более сильное отравляющее вещество, чем мышьяк, поэтому его весьма ограниченно используют в промышленности (исключение составляют электронная и электротехническая отрасли). Он легко летуч и быстро рассеивается в атмосфере. Токсические эффекты — разрушение слизистых оболочек, нарушение функций печени. Источники поступления в окружающую среду — металлургия, электронная промышленность, минеральное сырье.

Предельно допустимая концентрация — 0,1 мг/м³ (для Se, SeO_2).

Соединения серебра

Наиболее распространенная форма в окружающей среде — Ag^+ . Степень токсичности средняя. Токсические эффекты — обесцвечивание кожи и глаз. Источники поступления в окружающую среду — гальванические производства, промышленные сточные воды, серебряно-кадмиевые аккумуляторы.

Предельно допустимая концентрация — 0,01 мг/м³.

Соединения олова

Наиболее распространенные формы в окружающей среде — Sn^{2+} , SnO_2 . Степень токсичности низкая-средняя. Токсические эффекты — отравление (рвота, сильные боли), отрицательное воздействие на нервную систему.

Источники поступления в окружающую среду — сплавы, припой, гальванические производства.

Предельно допустимая концентрация — 0,2 мг/м³ (для органических солей).

Соединения сурьмы

Наиболее распространенные формы в окружающей среде — Sb^{3+} , Sb^{5+} . Сурьма присутствует вместе с мышьяком в рудах, содержащих сульфиды металлов. Загрязнения этим элементом незначительны, так как его применение весьма ограничено (компонент сплавов, например гарта, производство спичек). Степень токсичности высокая. Токсикология сурьмы такая же, как у мышьяка. Токсические эффекты — накапливающийся яд, расстройство пищеварительного тракта, почечная недостаточность, рак кожи

и легких. Источники поступления в окружающую среду — сплавы, полупроводниковые устройства.

Предельно допустимая концентрация: 0,5 мг/м³ (для SbH₃), 2 мг/м³ (для Sb₂O₅).

Соединения таллия

Наиболее распространенные формы в окружающей среде — Tl⁺, Tl₂O. Степень токсичности очень высокая. Токсические эффекты — нервные расстройства, аллопеция (облысение).

Источники поступления в окружающую среду — компонент сплавов.

Предельно допустимая концентрация: 0,1 мг/м³ (для Tl и большинства его солей), 0,01 мг/м³ (TlCl, TlBr).

2.3.2. Органические соединения антропогенного происхождения

Получены сотни тысяч искусственных органических соединений, используемых для производства пластмасс, синтетического каучука, растворителей и др. Многие из них напоминают природные и могут усваиваться организмом, взаимодействуя с ферментами и другими системами. В иных случаях организм может оказаться неспособным разлагать их или включать в метаболизм другим путем, т.е. такие соединения являются небиодеградирующими и могут нарушать функционирование живых систем. Одними из наиболее опасных являются галогенорганические соединения. В организме нет ферментов, способных их расщепить. Эти вещества поглощаются легко, а если и выводятся, то очень медленно (организм не способен освобождаться от них с мочой, так как галогенированные органические соединения растворяются в жирах гораздо лучше, чем в воде). Опасными являются не только искусственные соединения, но и природные органические продукты, переведенные из места их естественного накопления в другие части биосферы (например, разлившаяся нефть).

Рассмотрим наиболее широко используемые человеком и соответственно оказывающие максимальное воздействие на окружающую среду природные и искусственные органические соединения.

2.3.2.1. Нефть и продукты ее переработки

Одна из особенностей современного общества — интенсивное развитие автомобильного, авиационного и других видов транспорта. Использование бензиновых, дизельных или реактивных двигателей требует производства и потребления больших объемов различных видов топлива.

Основным моторным топливом является бензин, качество которого характеризуют так называемым октановым числом. Гептан C₇H₁₆ является непригодным топливом (значение октанового числа равно нулю), так как вызывает детонацию, в то время как 2,2,4-триметилпентан (ошибочно называемый изоктаном) в этом отношении имеет уникальные свойства (ок-

тановое число 100). Бензин с октановым числом 90 имеет свойства смеси 90% «изооктана» и 10% гептана. Качество бензина до недавнего времени повышали добавлением тетраэтилсвинца, а в настоящее время — химическим путем — риформингом и алкилированием, а также добавлением органических антидетонаторов — спиртов и метил-*трет*-бутилового эфира.

Риформинг заключается в каталитической изомеризации неразветвленных алканов в разветвленные и ароматические углеводороды:

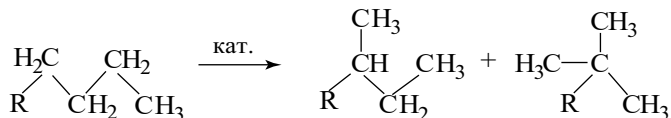


Схема 2.15

Риформинг, при котором в процессе каталитической переработки нефтепродуктов используются платиновые катализаторы, называют *платформингом*. При нем образуются преимущественно ароматические соединения:

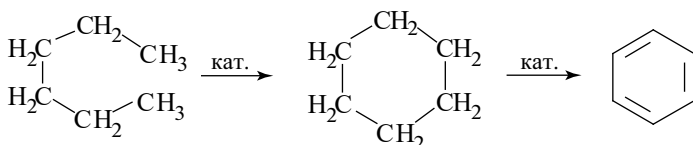


Схема 2.16

Алкилированием называется объединение низших алканов и алкенов в высшие разветвленные углеводороды в присутствии кислот:

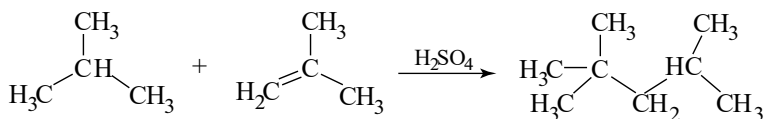


Схема 2.17

Дизельное топливо отличается от бензина более высокой молекулярной массой углеводородов.

Все указанные топлива — продукты переработки нефти. С 1880 г. добыча нефти растет по экспоненте, и сейчас ее извлекают из недр земли и донных отложений в объеме $3,2 \cdot 10^9 \text{ м}^3$. При таких объемах добычи и транспортировки невозможно обойтись без потерь.

Основные причины попадания нефтепродуктов в окружающую среду следующие:

- сброс отходов нефтеперегонных заводов (например, только один завод средней мощности дает 400 т/сут отходов);
- сброс балласта и промывка танков нефтевозов после транспортировки (количество нефти, попадающей при этом в воду, в среднем составляет до 1% от массы перевозимого груза);
- большое число аварий с нефтеналивными судами (рис. 2.10).

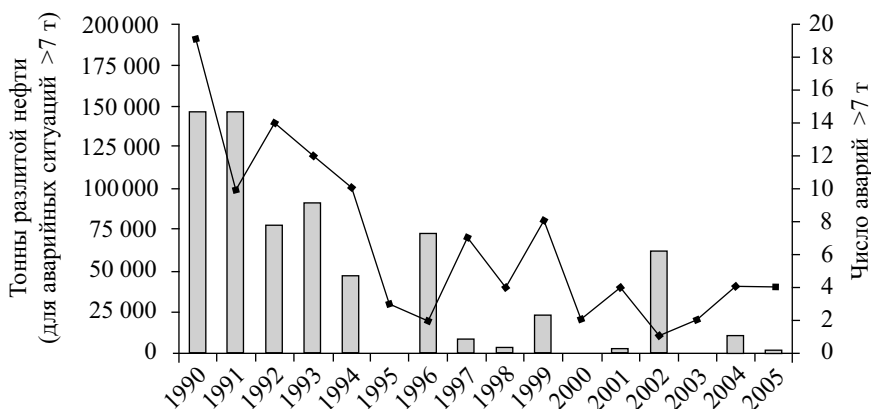


Рис. 2.10. Аварийные разливы нефти с нефтеналивных танкеров в европейских морях [Защита окружающей среды Европы. Четвертая оценка. Белград, 2007]

Наибольшую известность получили крушения супертанкеров (например, «Экссон Валдиз», 1989 г., в море попало 50 000 м³ нефти), хотя их вклад в общие потери нефти при транспортировке не превышает 15–20%. В настоящее время по морю ежегодно транспортируется более 1 млрд т нефти. Часть этой нефти (до 0,5%) выбрасывается в океан более или менее легально — в результате практики сброса промывочных и балластных вод в открытое море. После разгрузки нефтяные танки промываются морской водой, а потом заполняются ею как балластом, что придает судну большую устойчивость. Эта вода, загрязненная нефтью, впоследствии сбрасывается в зонах открытого моря, специально оговоренных международными соглашениями.

На рис. 2.11 приведены доли антропогенных источников в загрязнении океана нефтепродуктами. Однако нефть — природное вещество и попадает



Рис. 2.11. Антропогенное поступление нефтепродуктов в океан [Frid, 2002]

Таблица 2.3. Основные источники поступления нефти в океан [Сытник, 1987]

| Источник поступления | Объем поступления, млн т/год | Источник поступления | Объем поступления, млн т/год |
|--------------------------------------|------------------------------|----------------------|------------------------------|
| Морской транспорт | 1–1,5 | Атмосфера | 0,6 |
| Речной транспорт и приморские города | 1,9 | Естественные выходы | 0,6 |
| Береговой сток | 0,8 | Добыча на шельфе | 0,1 |
| Всего | 5–5,5 | | |

в морскую воду не только в результате техногенной активности, но и с естественными выходами (по разным оценкам, от 0,02 до 2 млн т/год). Расчеты антропогенного поступления нефти и нефтепродуктов по разным источникам существенно различаются в пределах от 3 до 6 млн т/год. В любом случае это превосходит естественное поступление нефти в 1,5–30 раз (табл. 2.3).

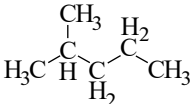
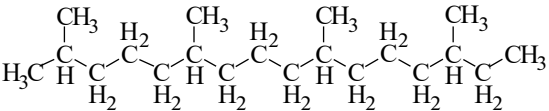


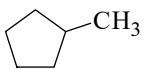

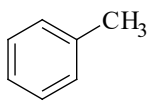
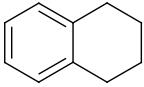
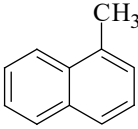
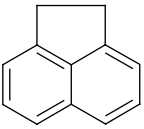

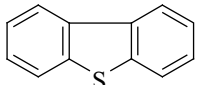
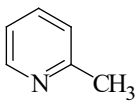
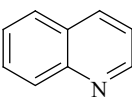
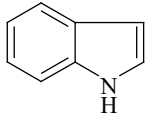
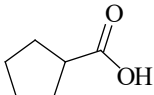
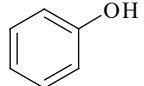
Необходимо обратить внимание на то, что техногенное поступление нефтепродуктов далеко не всегда связано с прямыми выбросами в воду. Чрезвычайно мощным источником загрязнения открытых районов океана являются дальние атмосферные переносы. Возникновение этого потока связано с неполным сгоранием бензина, керосина и других легких фракций нефти. Время их пребывания в атмосфере составляет от 0,5 до 2 лет, причем большая часть этих углеводородов выпадает из атмосферы в Северном полушарии. Следует отметить и более высокую, как правило, токсичность этих легких нефтепродуктов по сравнению с тяжелыми фракциями, которые ближе к естественным нефтям.

Химически нефть представляет собой смесь различных алифатических и ароматических углеводородов с примесями различных химических элементов, в том числе металлов. Нефти из разных месторождений существенно различаются по химическому составу (табл. 2.4). Так, нефти Северного моря относительно светлые, содержат много легких фракций, нефти из Венесуэлы — тяжелые и темные. Естественно, что основные химические элементы нефти — это углерод (80–87%) и водород (10–15%). Кроме того, в гетероциклических соединениях, входящих в состав нефти, содержатся также

Таблица 2.4. Среднее содержание основных классов углеводородов и их производных (%) в нефти и бензине из различных месторождений [Израэль, 1989]

| Компоненты | Сырая нефть | Бензин |
|--|-------------|---------|
| Алканы | 15–55 | 25–68 |
| Циклоалканы, нафтены | 30–50 | 5–24 |
| Ароматические углеводы | 5–20 | 7–55 |
| Асфальтены, гетероциклические вещества, содержащие кислород, серу и азот | 2–15 | 0,1–0,5 |
| Алкены | 0 | 0–41 |

Таблица 2.5. Структуры основных компонентов нефти

| Алканы | | |
|---|---|---|
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ |  | $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{28}\text{CH}_3$ |
|  | | |
| Циклоалканы | | |
|  |  |  |
| Ароматические соединения | | |
|  |  |    |
| Серосодержащие соединения | | |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH}$ | $\text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3$ |   |
| Азотсодержащие соединения | | |
|  |  |  |
| Кислородсодержащие соединения | | |
| $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ |  |  |

обычные для органических соединений сера (0–10%), кислород (0–5%) и азот (0–1%) (табл. 2.5). Помимо этих элементов, сырая нефть включает целый ряд металлов в следовых количествах: V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu, U.

Нефть и продукты ее переработки, покрывая пленкой воду, ухудшают газо- и теплообмен океана и атмосферы, поглощают значительную часть светового излучения. Интенсивность света в воде под слоем разлитой нефти составляет, как правило, только 1% интенсивности света на поверхности, в лучшем случае 5–10%. В дневное время слой темноокрашенной нефти лучше поглощает солнечную энергию, что приводит к повышению

температуры воды. В свою очередь, в нагретой воде уменьшается количество растворенного кислорода и увеличивается скорость дыхания растений и животных. При сильном загрязнении нефтью очевидным оказывается ее физическое воздействие на окружающую среду. Так, нефтяная пленка, образовавшаяся в Индийском океане в результате закрытия Суэцкого канала (маршруты всех танкеров с аравийской нефтью шли в этот период через Индийский океан), снизила испарение воды в 3 раза. Это привело к уменьшению облачности над океаном и развитию засушливого климата в прилегающих районах.

Воздействие нефти на морские экосистемы можно свести к следующему:

- отравление живых организмов с летальным исходом;
- нарушение физиологической активности гидробионтов;
- обволакивание нефтепродуктами живых организмов;
- болезни, связанные с попаданием в организмы углеводородов и примесей, содержащихся в нефти;
- негативные изменения в среде обитания.

В водных объектах нефть встречается в самых разных формах: мономолекулярные пленки, пленки толщиной до нескольких миллиметров, пленки на скалах, нефть в донных осадках, эмульсии «вода в нефти» или «нефть в воде», нефтяные агрегаты. Попадая в водоемы, первоначально нефть и нефтепродукты скапливаются в поверхностной пленке (так называемый слик). 1 т нефти, растекаясь по поверхности океана пленкой толщиной 1/16 мкм, занимает площадь 10–12 км², а 5 т, сброшенных при промывке танков, образуют на поверхности воды покрывало длиной 75 км и шириной 800 м, т. е. нефтяная пленка покрывает площадь около 60 км².

В первые часы существования нефтяного слика доминируют физико-химические процессы. При перемешивании в толще воды образуются устойчивые эмульсии, которые частично растворяются или оседают на дно. Затем важнейшее значение приобретает микробная деструкция. Анаэробные бактерии окисляют нефтепродукты и доводят их в конечном счете до углекислого газа и воды:

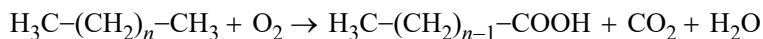


Схема 2.18

Иными словами, результатом протекающих процессов является образование менее токсичных, чем нефтепродукты, соединений. Эти реакции идут медленно, при значительной концентрации кислорода и при температуре воды не ниже 5 °С. Следует отметить, что бактерии разных видов селективно разрушают различные компоненты нефти. При этом n-алканы разлагаются быстрее, чем циклопарафины и ароматические углеводороды. Однако последние лучше растворяются в воде, что способствует их утилизации.

Существенное влияние на состояние окружающей среды оказывают не только нефтепродукты, но и добавки, внесенные в них для повышения эксплуатационных характеристик. К ним следует отнести прежде всего антидетонаторы, которые вносят в бензины для повышения их октанового числа. Одним из самых распространенных в настоящее время является метил-

трет-бутиловый эфир. Его максимально разрешенное содержание в бензинах Европейского союза составляет 15%. В России в бензинах содержание метил-*трет*-бутилового эфира составляет до 12% для АИ92 и до 15% для АИ95, АИ98. При сравнительно невысокой токсичности (ПДК в атмосферном воздухе — 0,5 мг/м³) он хорошо растворяется в воде и придает ей резко неприятный вкус, понижая качество. Кроме того, встречаются данные, что метил-*трет*-бутиловый эфир является потенциальным канцерогеном. Поэтому проблема воздействия этого вещества на окружающую среду, связанная с его широким распространением, стоит весьма остро.

2.3.2.2. Синтетические высокомолекулярные соединения

Синтетические органические полимеры получают полимеризацией, поликонденсацией или полиприсоединением.

Полимеризация — реакция соединения мономеров (простых соединений с кратными связями) в полимер:

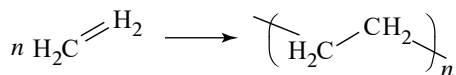


Схема 2.19

Число n называют степенью полимеризации. Для разных полимеров оно изменяется от 100 до сотен тысяч.

Поликонденсация протекает с отщеплением низкомолекулярного соединения, обычно воды:

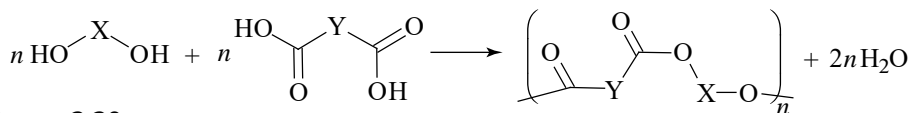


Схема 2.20

Полиприсоединение — реакции объединения разных соединений, протекающие без отщепления:

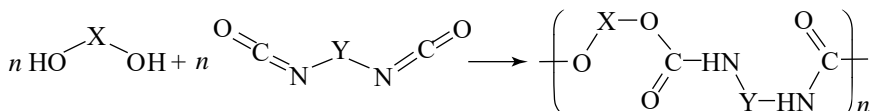


Схема 2.21

Как правило, полимеры используются не в чистом виде, а с различными добавками — наполнителями, пигментами, пластификаторами, антиоксидантами и др. Для классификации высокомолекулярных соединений можно применять различные критерии — механические свойства, поведение при нагревании, способы соединения единиц и др.

Линейные полимеры с углеродной цепью

Полиэтилен нашел широкое применение в сельском хозяйстве (материал для теплиц), в быту (пакеты и упаковки), в производстве емкостей и трубопроводов, устойчивых к морозу. В обычных органических растворителях полиэтилен не растворяется.

Полипропилен получают полимеризацией пропилена:

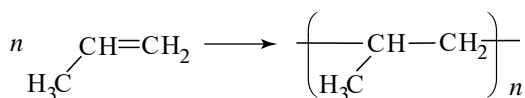


Схема 2.22

Он применяется там же, где и полиэтилен, кроме того, используется для производства волокон.

Наиболее распространенный полимер — полистирол — получают радикальной полимеризацией стирола:

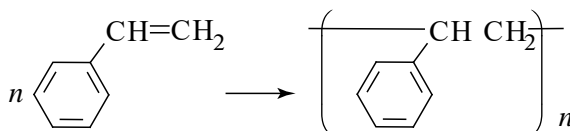


Схема 2.23

Это очень хороший изоляционный и упаковочный материал. В больших количествах он применяется для производства сополимеров с бутадиеном и акрилонитрилом.

Из винилхлорида полимеризацией получают поливинилхлорид:

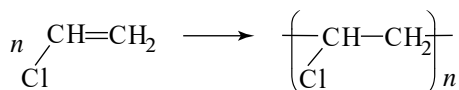


Схема 2.24

В больших количествах поливинилхлорид идет на производство емкостей, трубок, пленок, покрытий для пола и т. д.

Политетрафторэтилен применяют для изготовления трубопроводов, уплотнительных материалов в химической промышленности, суставных протезов в хирургии, покрытий для сковородок в домашнем хозяйстве. Получают его полимеризацией тетрафторэтилена:

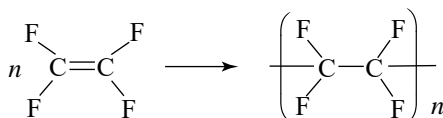


Схема 2.25

Поливинилацетат и поливиниловый спирт получают из винилацетата:

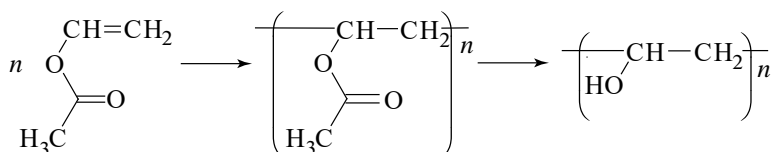


Схема 2.26

Поливинилацетат используют в производстве эмульсионных лакокрасочных материалов, для пропитки и склеивания бумаги, дерева, линолеума,

тканей. Поливиниловый спирт применяют в производстве бесосколочных стекол, клеев и как заменитель пищевого желатина.

Полиметилметакрилат — органическое стекло, широко применяется для изготовления самых разнообразных бытовых изделий. Полиакрилонитрил служит сырьем для производства волокон. Полиуретаны используют для изготовления обивочных и изоляционных материалов.

Поликонденсационные материалы

Полиамиды получают межмолекулярной конденсацией аминогруппы одной молекулы с карбоксильной группой другой:

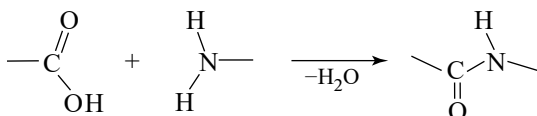


Схема 2.27

Применяют полиамиды главным образом в производстве волокон. Полиэфиры — продукты конденсации спиртов с кислотами:

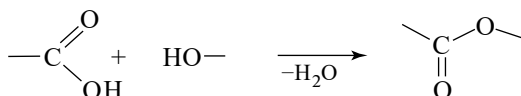


Схема 2.28

Из полиэфиров получают текстильные волокна, пленки, канаты, магнитофонные ленты и т. д.

Синтетические каучуки

По объему промышленного производства синтетические каучуки давно превосходили натуральный каучук. Основным сырьем для их производства являются бутадиен-1,3 и изопрен. Синтетические каучуки применяются в производстве шин, латексов, резиновых изделий.

Синтетические смолы

В качестве лаков используют алкидные смолы, глифталы — полиэфиры фталевой кислоты и спирта — глицерина или пентаэритрита $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$. Ненасыщенные полиэфиры, полученные из малеиновой кислоты и этиленгликоля, в комбинации со стеклотканями или стекловолокном образуют стеклопластики. Их используют для изготовления кузовов автомобилей, лодок, спортивного инвентаря, строительных материалов.

Фенолформальдегидные смолы в зависимости от условий конденсации имеют различную структуру. Новолаки — несшитые линейные макромолекулы — применяются для получения клеев и лакокрасочных материалов. Максимально структурированные — резиты используют в электротехнике и быту (рис. 2.12).

Аминопласты — продукты конденсации формальдегида с аминсоединениями применяют для получения мастик, клеев, электротехнических изделий, предметов широкого назначения.

Эпоксидные смолы получают конденсацией бис-фенолов с эпихлоргидрином. Они являются уникальными двухкомпонентными клеями.

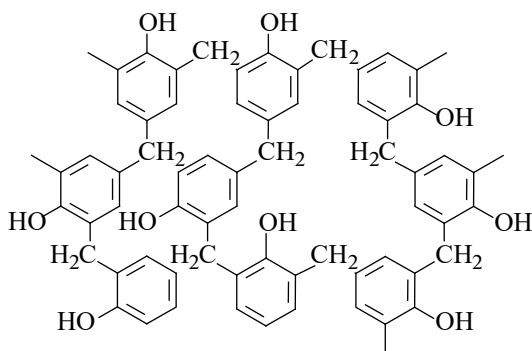


Рис. 2.12. Элемент структуры фенолформальдегидных смол

Полимеры с цепью $-\text{C}-\text{O}-$ и $-\text{Si}-\text{O}-$

Из полиформальдегида или полиоксиметилена $(-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$ изготавливают подшипники, шестеренки, трубки, электротехнические изделия, потому что он устойчив к действию химикатов и обладает хорошими механическими свойствами.

Силиконы с цепью $(-\text{Si}-\text{O}-)$ получают линейные, циклические, разветвленные и сетчатые. Силиконовые масла применяют для пропитки тканей (придание гидрофобных свойств), обмазывания форм перед отливкой изделий и др.

2.3.2.3. Синтетические красители и пигменты

Ежегодное мировое производство синтетических красителей достигает миллионов тонн. Объемы их применения значительно превосходят объемы использования природных красителей. Синтетические красители классифицируют по химической природе или по способу крашения волокон (протравные, кубовые и др.).

Наиболее широко применяются азокрасители. Простейшими из них являются метиловый оранжевый, метиловый красный, кислотный оранжевый (рис. 2.13).

Арилметановые красители — производные трифенилметана приведены ниже (рис. 2.14).

К этой же группе красителей относится и фенолфталеин — известный индикатор, цвет которого зависит от pH среды:

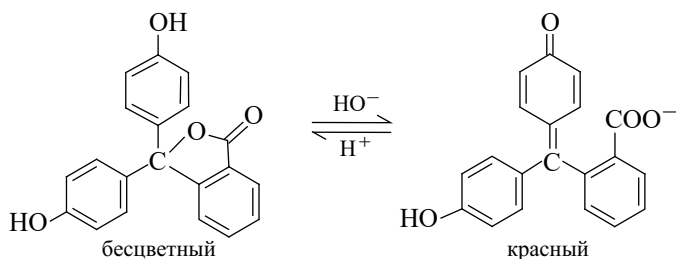


Схема 2.29

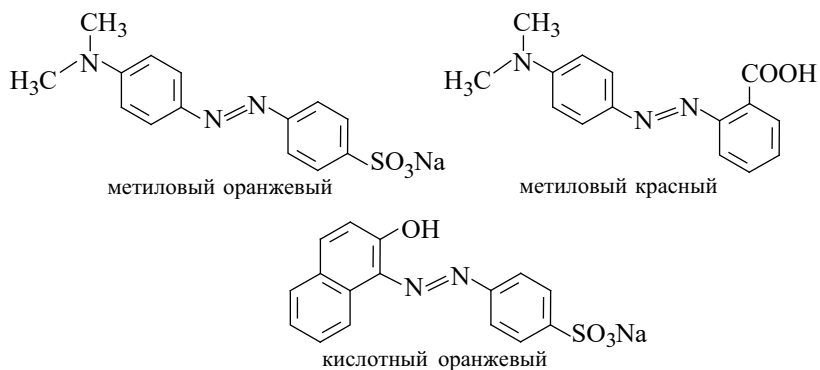


Рис. 2.13. Распространенные синтетические азокрасители

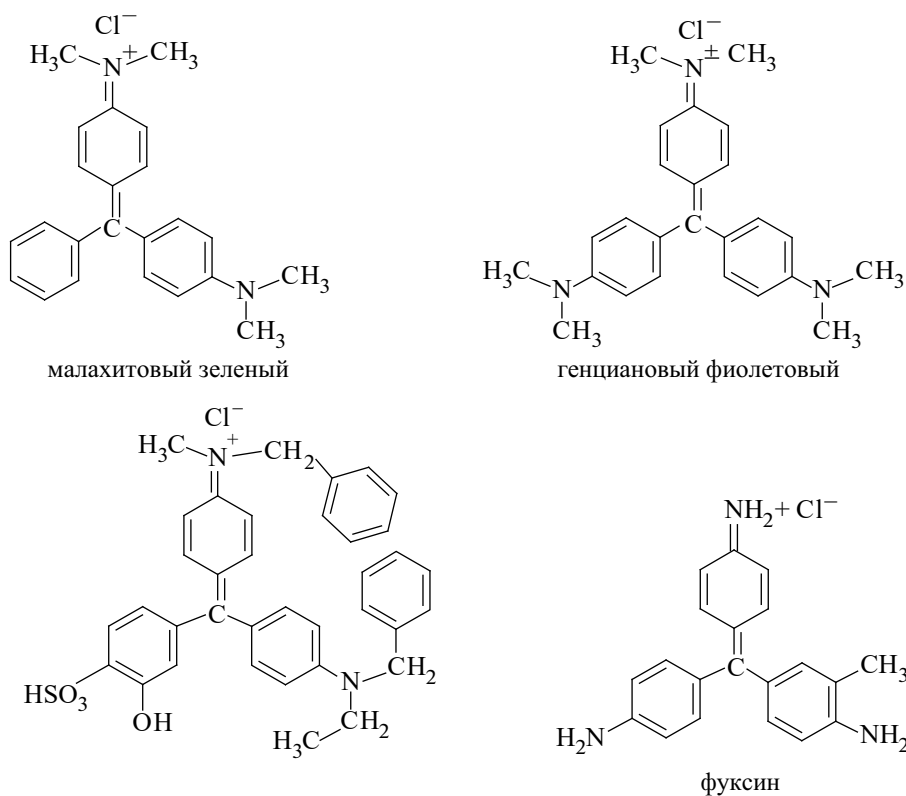


Рис. 2.14. Распространенные синтетические арилметановые красители

К распространенным синтетическим красителям относятся антрахиноновые красители (рис. 2.15).

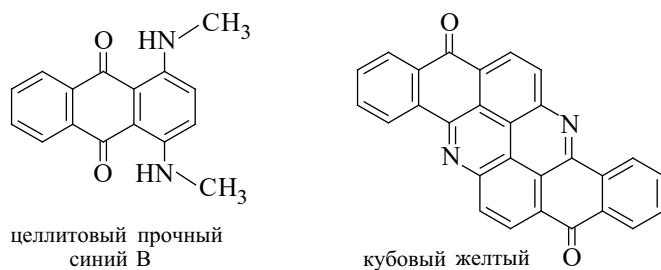


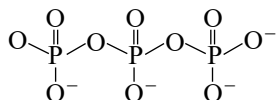
Рис. 2.15. Распространенные синтетические антрахиноновые красители

Для крашения бумаги, пластмасс, каучука используют фталоцианины, которые по структуре напоминают порфин.

2.3.2.4. Синтетические детергенты

Основной компонент детергентов (моющие средства, средства для мытья посуды, шампуни, компоненты зубных паст и т.д.) — поверхностно-активные вещества (ПАВ).

Наиболее распространенным агентом в стиральных порошках и моющих средствах является смесь полифосфатов с триполифосфатом натрия $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$. Активным началом здесь выступает $\text{P}_3\text{O}_{10}^{5-}$:



Полифосфаты и триполифосфаты оказывают влияние на процессы очистки воды от органических загрязнителей. Сами гидролизуются до нетоксичных монофосфатов:

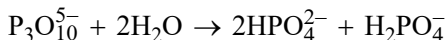


Схема 2.30

Последние, не представляя непосредственной угрозы для человека и водных животных, являются опасными для водных экосистем (см. разд. 1.3). В качестве конкурирующего с полифосфатами детергента, который не содержит фосфора, в 1970-х гг. была предложена натриевая соль нитрилтриуксусной кислоты. Очистка от загрязнителей, например связывание ионов металлов, происходит следующим образом:

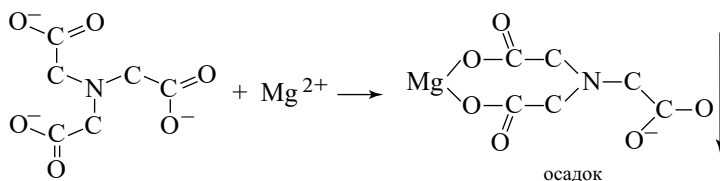
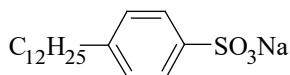


Схема 2.31

К органическим ПАВ относятся полиэфир $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_8\text{H}$, натриевые соли алкилсульфоновых кислот RSO_3Na , алкилсерных кислот ROSO_3Na , додецилбензолсульфонокислоты:



2.3.2.5. Синтетические органические вещества, применяемые в сельском хозяйстве

В сельском хозяйстве для борьбы с различными вредителями применяют органические вещества — пестициды, которые разделяют на:

- *инсектициды* — препараты против насекомых;
- *гербициды* — средства против сорняков;
- *фунгициды* — вещества, уничтожающие грибки и плесени;
- *родентициды* — соединения против грызунов.

Более подробная классификация рассмотрена в разд. 3.3.5.4.2.

Старейший инсектицид — 2,2-бис(4-хлорофенил)-1,1,1-трихлорэтан (ДДТ) — легко получается из хлораля:

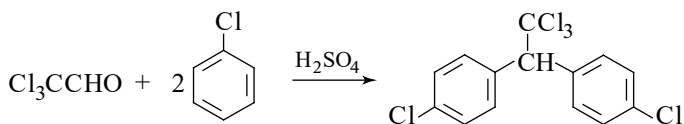


Схема 2.32

История применения и запрета этого инсектицида рассмотрена подробно во многих монографиях и учебниках, поэтому в настоящем пособии дана лишь краткая информация. 2,2-Бис(4-хлорофенил)-1,1,1-трихлорэтан синтезирован в 1874 г. австрийским химиком Омаром Цайдлером. В качестве инсектицида предложен Паулем Мюллером, обнаружившим в 1939 г. инсектицидные свойства ДДТ (в 1948 г. получил Нобелевскую премию в области медицины).

Был отмечен целый ряд преимуществ ДДТ: не отпугивает насекомых, стоек (частично разлагается при 195 °С), сравнительно низкая токсичность для человека и других теплокровных (однократная доза 500–700 мг считалась безопасной, поэтому случайно отравиться практически невозможно, более того, случаев смертельного отравления не зарегистрировано), простота производства.

Самый главный недостаток ДДТ — устойчивость к разложению в природных условиях, поэтому он накапливается в растительных и животных организмах. Попадая в организм человека, ДДТ оказывает на него отрицательное воздействие. Все это послужило причиной запрета на его производство и использование. Однако позднее было выяснено, что значительная

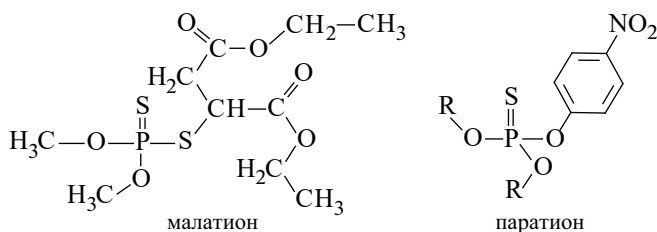


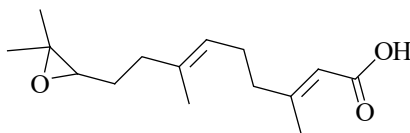
Рис. 2.17. Фосфорсодержащие инсектициды

К хлорированным углеводородам относятся и другие инсектициды: альдрин, дильдрин и линдан.

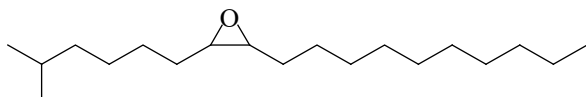
Менее устойчивы в природных условиях производные фосфорной кислоты — малатион, паратион (рис. 2.17).

К их недостаткам следует отнести высокую токсичность органических фосфатов по отношению к человеку.

Другой недостаток инсектицидов заключается в том, что насекомые приспосабливаются к ним и эффективность препаратов снижается. Поэтому часто используют вещества, влияющие на развитие насекомых (гормоны) и их поведение (феромоны). К гормонам насекомых относятся производные фарнезильной кислоты, например ювенильный гормон:



Среди феромонов наибольшее значение имеют половые аттрактанты, с помощью которых особи одного пола привлекают особей другого пола. В большинстве случаев это сравнительно простые соединения, например феромон самки непарного шелкопряда:



К самым распространенным гербицидам относятся 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д), 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота, атразин и симазин (производные 1,3,5-триазина), линурон. Эти гербициды называются селективными, потому что они уничтожают сорняки, но не действуют на культурные растения. Их применение приводит к повышению урожайности (рис. 2.18).

Бутиловые эфиры 2,4-дихлор- и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусных кислот относятся к дефолиантам (веществам, приводящим к опаданию листьев). Они токсичны для человека и животных.

Ряд химических соединений применяют при разведении и откормке скота, поросят и домашней птицы. Это витамины А, В₁, В₂, В₆, В₁₂, D₃, Е, К,

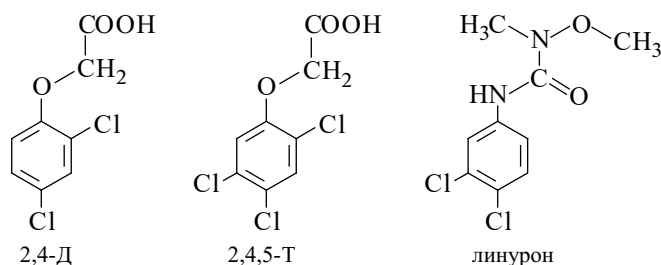


Рис. 2.18. Структуры основных гербицидов

пантотенат кальция, фолиевая кислота, гидрохлорид холина и никотиновая кислота. Кроме этого добавляют кормовые антибиотики, стимуляторы роста.

В качестве корма скоту из фракций нефти с помощью микробиальных процессов можно получать смесь белков.

2.3.2.6. Органические вещества в пищевой промышленности

При промышленном изготовлении пищевых продуктов в них вносят различные добавки. Так, для улучшения вкуса или запаха продуктов питания используют разнообразные вещества, встречающиеся в природных материалах (рис. 2.19). Для улучшения внешнего вида добавляют различные органические красители, преимущественно природные. Например, в колбасные изделия добавляют моноватриевую соль глутаминовой кислоты:

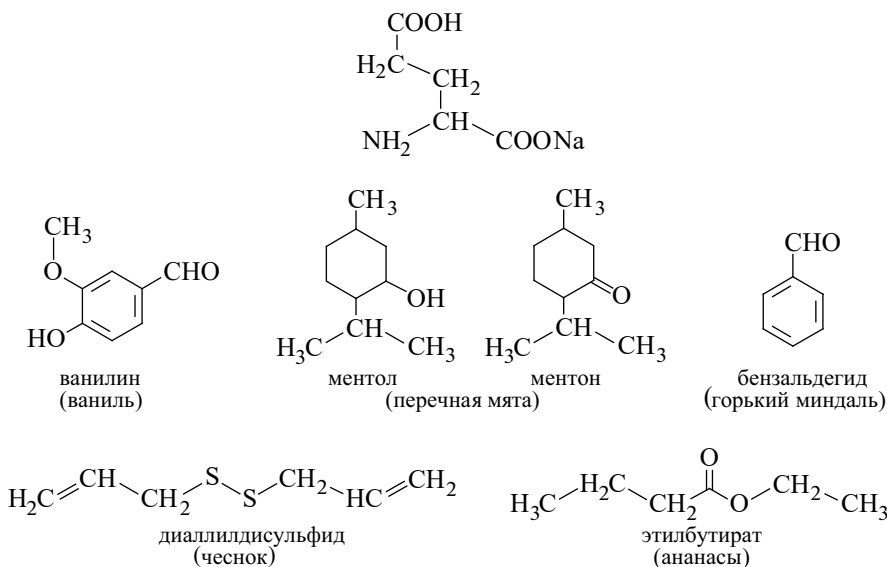


Рис. 2.19. Структуры соединений, используемых для улучшения характеристик продуктов питания



Рис. 2.20. Консерванты продуктов питания

В качестве консервирующих средств применяют бензойную кислоту и ее натриевую соль, натриевую и кальциевую соли пропионовой кислоты, муравьиную кислоту, алкиловые эфиры *p*-гидроксibenзойной кислоты, сорбиновую кислоту (рис. 2.20).

Широкое применение находят искусственные сладкие вещества — сахарин, циклогексиламин, сорбит и др.

2.3.2.7. *Высокотоксичные примеси и отходы производств*

2.3.2.7.1. *Диоксины*

В последние годы уделяется повышенное внимание группе стойких органических загрязнителей (СОЗ), которые воздействуют на среду обитания даже при их присутствии на чрезвычайно низком уровне (до 10^{-8} – 10^{-13} % мас. в различных объектах биосферы). Эти соединения относятся к классу галогенорганических соединений и обладают рядом специфических признаков:

- *биоконцентрирование* (или биоаккумуляция) за счет того, что растворимость в воде низкая и высокая в жирах и липидах;
- *глобальная распространенность* благодаря способности переноситься на большие расстояния;
- *чрезвычайная стойкость* к физическим, химическим и биологическим изменениям;
- *способность оказывать токсическое воздействие* на организмы в крайне малых дозах.

Галогенорганические соединения вошли в человеческую цивилизацию с 1930-х гг. XX в. Старейший источник — производство бумаги, стадия отбеливания (процесс хлорирования). В этом процессе при разрушении лигнина образуются хлорфенолы.

В настоящее время источниками галогенорганических соединений являются: производство консервантов древесины (полихлорфенолы и феноляты), красителей, пестицидов, гербицидов, пластмасс и др. Особо опасными загрязнителями среди них являются диоксины. Проблема заключается не только в высокой токсичности, но и в кумулятивном действии и отдаленных последствиях действия этих ксенобиотиков. Для них понятие предельно допустимой концентрации (ПДК) не имеет смысла — диоксины практически

необратимо аккумулируются в живых организмах и поэтому опасны при любой концентрации, поэтому часто их относят к суперэкоотоксикантам.

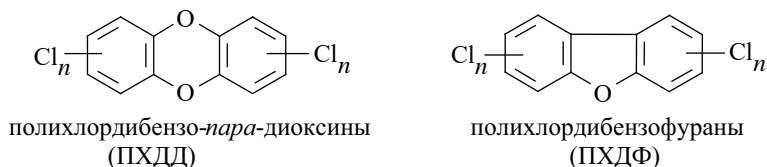
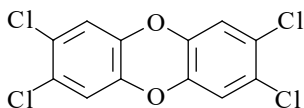


Рис. 2.21. Структуры соединений, относящихся к диоксинам

К диоксинам относятся соединения, представленные на рис. 2.21. Самым типичным представителем диоксинового семейства является 2,3,7,8-ТХДД:



Особую опасность для человека и окружающей среды представляют главным образом тетра-, пента-, гекса-, гепта- и октазамещенные диоксины. Обнаружено, что эти вещества являются одним из важнейших факторов, индуцирующих процесс ухудшения генофонда ряда человеческих популяций, источником экологического бедствия, принципиально более серьезным и не менее опасным, чем многотонные выбросы других загрязнителей.

Впервые с диоксиновой проблемой столкнулись в 1930-х гг. с началом производства в США полихлорфенолов. Первое острое отравление было отмечено при аварии в 1949 г.

Химически диоксины крайне инертны (не разрушаются кислотами, щелочами, окислителями в некаталитических условиях), имеют высокую адгезионную способность. Отличительной чертой их является чрезвычайно высокая устойчивость к химическому и биологическому разложению; они способны сохраняться в окружающей среде, концентрироваться в биомассе и переноситься по пищевым цепям. Эти вещества являются супертоксикантами, универсальными клеточными ядами, поражающими живые организмы. Диоксины возникают во всех процессах, в которых хлор, бром или их сочетания взаимодействуют с углеродом в кислородной среде (преимущественно при высоких температурах и давлениях). Диоксины имеют исключительно техногенное происхождение, хотя и не являются целью ни одной из существующих ныне технологий.

Выделены следующие *основные источники поступления диоксинов в биосферу*:

- функционирование экологически небезопасных технологий производства продукции химической, целлюлозно-бумажной, металлургической промышленности, для которых характерны диоксинсодержащие отходы и сточные воды в период регулярной деятельности, а также большие дополнительные выбросы в случае аварийной обстановки;

- использование химической или иной продукции, содержащей примеси диоксинов или их предшественников, а также формирующей их в процессе использования или аварии;
- несовершенство и небезопасность технологии уничтожения, захоронения и преобразования отходов (например, выбросы печей, сжигающих промышленные отходы, отходы, содержащие хлорфенолы, особенно в щелочной среде).

Таким образом, появление диоксинов в окружающей среде обусловлено развитием разнообразных технологий и в основном связано с производством и использованием хлорорганических соединений и утилизацией их отходов. Для образования диоксинов необходимо сочетание трех условий: наличие органических соединений, атомов хлора и высокая температура. Поступление диоксинов в окружающую среду происходит преимущественно в виде микропримесей, поэтому на фоне других техногенных выбросов их негативное воздействие на живое вещество планеты долгое время оставалось незамеченным.

Образование диоксинов при сжигании отходов, в состав которых входят ПВХ или другие широко используемые полимеры, содержащие галогены, может быть представлено в виде двухстадийного процесса:

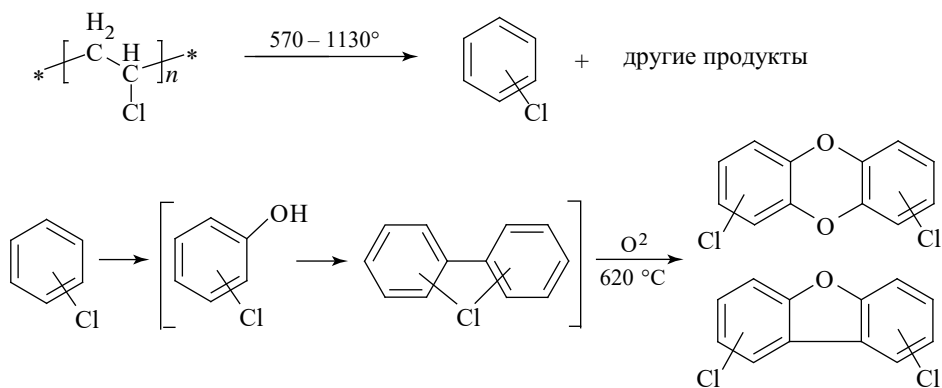


Схема 2.34

Экспериментальных подтверждений реалистичности этой схемы найдено уже достаточно много. Так, в 1974 г. сообщалось об образовании различных хлорбензолов при пиролизе ПВХ. Было обнаружено образование различных хлорбензолов и ПХБ при термическом разрушении хлоралканов и хлоруглеводородов на воздухе и в инертной атмосфере при $300\text{--}700^\circ\text{C}$.

Установлено, что путей внесения диоксиновых ксенобиотиков только вследствие сжигания чрезвычайно много. При этом в термические процессы, сопровождающиеся возникновением заметных количеств диоксинов, включаются не только хлорароматические (полихлорбензолы, ПХБ, хлорфенолы и их соли, полихлорированные дифениловые эфиры), но и хлоролефиновые соединения. При протекании термолитических процессов преиму-

щественно в средней области температур (300–600 °C) создаются условия для протекания многочисленных радикальных реакций. В ходе этих процессов, особенно в присутствии доноров хлора, наряду с хлорфенолами и ароматическими соединениями образуются также ПХДД и ПХДФ (схема 2.35).

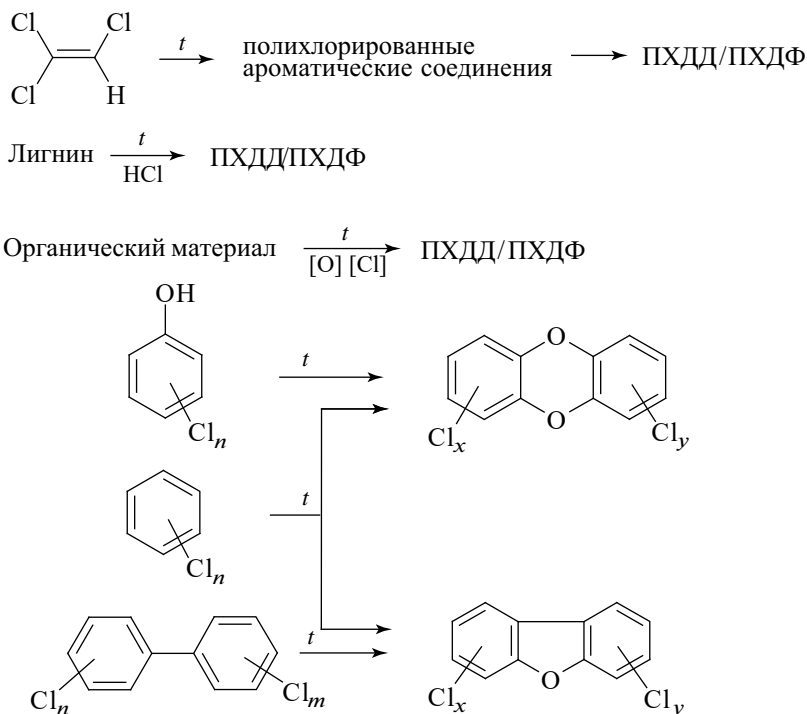


Схема 2.35

Как видно из схемы 2.34, возможно немало опасных путей формирования диоксинов, фактически реализующихся как при производстве продукции, так и при ее утилизации. Преимущественное образование диоксинов в присутствии кислорода в диапазоне температур 300–600 °C связано с конкуренцией процессов их образования и разложения (рис. 2.22), при этом максимум приходится на 350–400 °C.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны полностью разлагаются при температурах выше 1100 °C, но даже при таких условиях может происходить их синтез, если продукты быстро выводятся из зоны горения. Поэтому на современных мусоросжигающих заводах прибегают к двухступенчатой технологии: отходы сжигают при относительно низких температурах (порядка 600–750 °C), а отходящие газы подают в камеру, в которой они находятся не менее 4–7 с при температуре 1200–1400 °C.

Следует также обратить внимание на процессы образования диоксинов из *o*-хлорфенолов и *o*-хлорфеноксипроизводных при реакциях конденсации. Протеканию подобных процессов способствуют повышенная температура

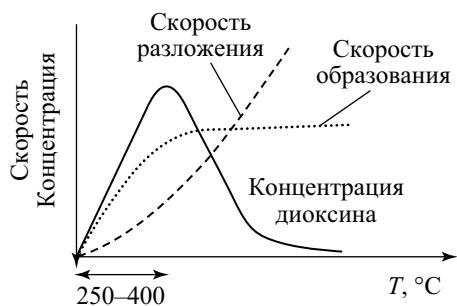


Рис. 2.22. Образование и разложение диоксинов в присутствии кислорода

(до 150 °C) и щелочная среда (способствует образованию реакционноспособных частиц). При реализации этого пути формирования диоксинов отсутствует необходимость в кислороде и температуре в несколько сотен градусов.

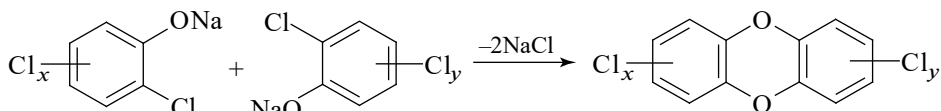


Схема 2.36

Как указано выше, химически диоксины очень инертны, имеют высокую адгезионную способность. Они стабильны и в сильноокислых, и в щелочных средах, устойчивы к окислению. Период полураспада в почве для них составляет порядка 10 лет. В воде и донных отложениях он меньше — порядка двух лет. Также достаточно медленно происходит фотолитическое разложение диоксинов и его аналогов. В воздухе в газообразном состоянии диоксины могут разлагаться под действием УФ-излучения Солнца, но в таком состоянии в природе они практически не встречаются. Адсорбированные твердыми частицами диоксины гораздо стабильнее вследствие ингибирования фотолитического разложения либо экранирования. В почве фотолитическое разложение протекает лишь в верхнем слое (толщиной всего около 3 мм) с периодом полуразложения больше года. Ниже этого слоя концентрация диоксинов остается практически неизменной.

Летучесть и способность к пространственному перемещению воздушным путем в несвязанном состоянии у соединений этого класса весьма незначительна. Однако, благодаря высокой адгезионной способности к твердым органическим и неорганическим компонентам атмосферных выбросов (особенно саже), они могут переноситься на довольно большие расстояния, загрязняя воздух и воду, включаться в пищевые цепи. Также диоксины достаточно прочно связываются и накапливаются частицами почвы, донных отложений. Из живых организмов эффективнее всех концентрируют диоксины рыбы и дойные коровы. Следовательно, именно продукты животного происхождения страдают при загрязнении окружающей среды диоксинами. При этом диоксины чрезвычайно стабильны в живых организмах, следствием чего является их длительное сохранение в биосфере. Пример вероятного

пути метаболического разложения 2,3,7,8-ТХДД в печени собаки приведен на схеме 2.37.

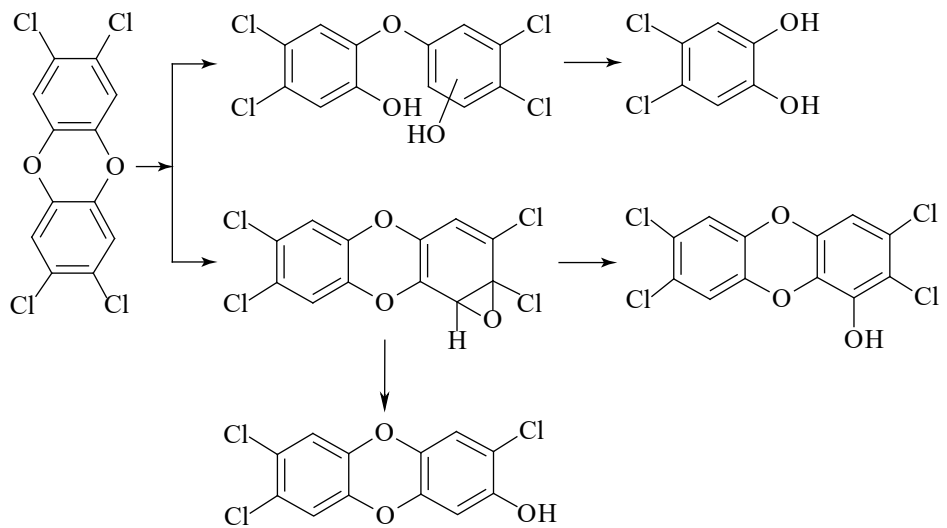


Схема 2.37

Диоксины очень медленно выводятся из живых организмов. Период полувыведения высокотоксичного 2,3,7,8-ТХДД для различных биологических объектов представлен в табл. 2.6.

Высокохлорированные ПХДД имеют сопоставимое время полувыведения из организма человека порядка 3–6 лет. Для высокотоксичных ПХДФ период полувыведения из организма человека несколько меньше — от года до трех лет.

Диоксины чрезвычайно токсичны. Ситуация усугубляется ксенофобностью этих соединений: за миллионы лет эволюции природа с ними не сталкивалась и живой организм не научился от них защищаться.

Токсикологические характеристики диоксинов зависят от структуры и, в частности, от положения атомов хлора в молекуле. Особенно токсичны вещества, содержащие галогены в тех же положениях, что и в молекуле 2,3,7,8-ТХДД — самого ядовитого из диоксинов. Он более ядовит, чем известный кураре, стрихнин, и сопоставим по отдельным характеристикам с ядами, используемыми в качестве химического оружия, являясь самым

Таблица 2.6. Период полувыведения высокотоксичного 2,3,7,8-ТХДД из живых организмов

| Вид | Период полувыведения, сут |
|----------------|---------------------------|
| Крыса | 30 |
| Морская свинка | 30–95 |
| Обезьяна | 455 |
| Человек | 2150 |

Таблица 2.7. Значения летальной дозы ЛД₅₀ 2,3,7,8-ТХДД для различных биологических объектов

| Вид | ЛД ₅₀ , мг/кг |
|----------------|--------------------------|
| Мышь | 114–120 |
| Крыса | 20 |
| Морская свинка | 0,5–2,0 |

Таблица 2.8. Относительная токсичность диоксинов различной структуры

| Соединение | Относительная токсичность |
|--|---------------------------|
| 2,3,7,8-Тетрахлордibenзо-п-диоксин | 1,000 |
| 1,2,3,7,8-Пентахлордibenзо-п-диоксин | 0,007 |
| 1,2,3,4,7,8-Гексахлордibenзо-п-диоксин | 0,034 |
| 2,3,7,8-Тетрахлордibenзофуран | 0,180 |
| 1,2,3,7,8-Пентахлордibenзофуран | 0,029 |
| 2,3,4,7,8-Пентахлордibenзофуран | 0,280 |
| 1,2,3,4,7,8-Гексахлордibenзофуран | 0,200 |
| 1,2,3,6,7,8-Гексахлордibenзофуран | 0,048 |
| 2,3,4,6,7,8-Гексахлордibenзофуран | 0,100 |

смертельным ядом из всех известных человечеству. Значения летальной дозы ЛД₅₀ высокотоксичного 2,3,7,8-ТХДД для различных биологических объектов представлены в табл. 2.7.

Различных по химическому составу диоксинов много, токсичность у них различная и человечество, сталкиваясь с ними, подвергается воздействию их смесей. Токсичность смесей оценивается по особым системам, где каждому соединению присваивается коэффициент токсичности относительно 2,3,7,8-ТХДД (табл. 2.8), и общая токсичность смеси выражается в эквивалентном количестве этого соединения (так называемый *диоксиновый эквивалент*, ДЭ).

Как уже указывалось, воздействие диоксинов на человека и окружающую среду связано не только с их острой токсичностью. Основная опасность диоксинов заключается в кумулятивности действия и последствиях хронического отравления малыми дозами.

Наиболее очевидное проявления действия диоксинов — заболевание *хлоракне* (рецидивирующее гнойничковое заболевание кожи). Хлоракне возникает спустя 1–2 месяца после начала контакта с диоксинами в дозах от 0,1 до 3 мг/кг, приводит к тяжелой форме угрей и прогрессирует, если контакт не прекращается.

Кроме того, диоксины вызывают такие кожные заболевания, как гиперпигментация (темные пятна), гипертрихоз (избыточный рост волос), актинический кератоз (утолщение кожи), гирсутизм (избыточный рост волос на лице у женщин). Данное специфическое проявление возникает в основном при профессиональных контактах с диоксинами.

У лиц, подвергающихся косвенному воздействию (например, в силу загрязнения окружающей среды), диоксиновая интоксикация выражается в ряде «скрытых» эффектов неблагополучия. Так, в результате многочисленных исследований и наблюдений выяснилось, что одним из неблагоприятных факторов воздействия диоксинов на здоровье людей является их влияние на иммунную систему. Установлено, что на территориях, прилегающих к предприятиям по производству хлорорганических веществ, среди населения отмечается более высокая заболеваемость вирусным гепатитом, геморрагической лихорадкой, кишечными и другими инфекциями.

Существуют также предположения, что, снижая функциональную активность системы иммунной защиты, вмешиваясь в процессы деления и специализации клеток, диоксины провоцируют развитие онкологических заболеваний. Установлено, что диоксины являются прямыми канцерогенами для человека. На основании полученных данных диоксины и диоксиноподобные вещества были отнесены к веществам I группы опасности из-за канцерогенности. При воздействии несколько более высоких концентраций диоксины вызывают мутагенный, тератогенный и эмбриотоксический эффект.

Проявлению высокой токсичности диоксинов, наряду с их гидрофобностью и высокой стабильностью, способствуют также их проникновение в цитоплазму и связывание со специфическим биологическим рецептором. Им является цитозольный белок клеток-мишеней — так называемый A_h -рецептор (aromatic hydrocarbonhydroxylase) (рис. 2.23). В последнее время выявлена четкая корреляция между токсичностью и сродством диоксинов к A_h -рецептору.

Считается, что, будучи перенесенным в ядро клетки, комплекс диоксина с цитозольным A_h -рецептором участвует в активации генов, контролирующих синтез гемопroteинов, а также обычно репрессированных генов, приводя к соответствующим токсикологическим последствиям. При формулировании конкретного механизма влияния предполагается, что в ядре комплекс диоксина с A_h -рецептором активирует определенный участок ДНК (A_h -локус), что влечет за собой стимуляцию экспрессии генов, кодирующих структуру оксигеназ, зависимых от цитохромов P1-450, P2-450 и P3-450. В результате индуцируются микросомальные оксидазы, главным образом гидроксилазы ароматических углеводородов и определенные формы цитохрома P-450. Именно эта последовательность событий определяет наблюдаемое при отравлении ТХДД чрезвычайно значительное повышение активности в тканях (преимущественно печени) ряда ферментов за счет синтеза энзимов биотрансформации ксенобиотиков и веществ эндогенного происхождения.

В последствиях индуцирующего эффекта особенно неблагоприятным является вызванное им накопление гемопroteидов (цитохрома P-448 или P-450). Вступив в биохимическую реакцию, они катализируют окисление различных ароматических углеводородов, арилалкиловых эфиров, ариламинов и т. д. В рамках этого механизма происходит и превращение в эпоксиды различных непредельных соединений — терпенов, микотоксинов и т. п.

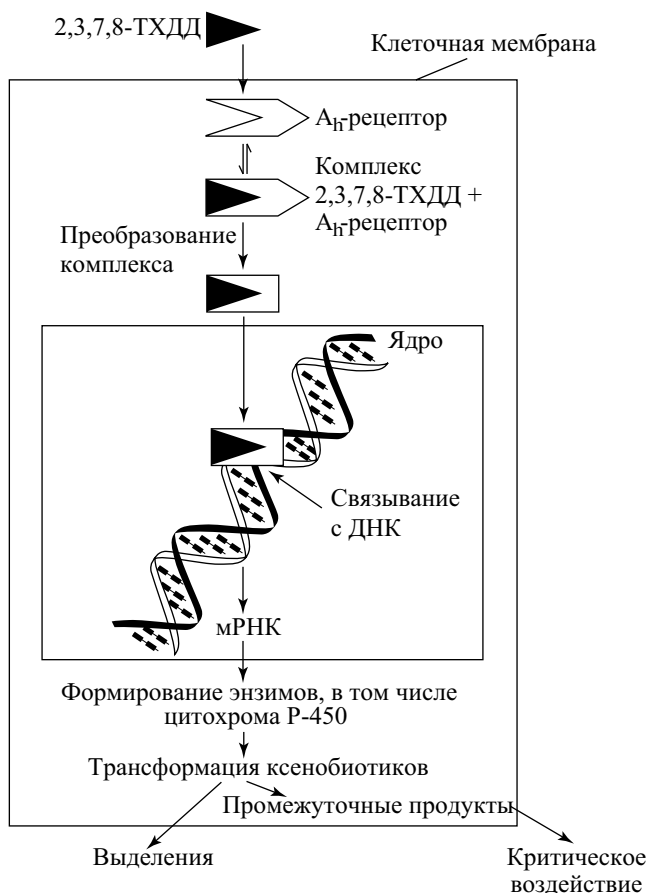


Рис. 2.23. Возможный механизм токсического действия 2,3,7,8-ТХДД

Таким образом, под действием диоксинов в пораженных организмах происходят несколько параллельных процессов — не только разрушение низкомолекулярных гормонов, витаминов, лекарств, метаболитов, но и биоактивация предшественников мутагенов, канцерогенов, нейротоксических ядов. Существуют опасения, что вызываемые диоксином трансформации способны влиять на токсичность природных и синтетических соединений.

Еще один отрицательный эффект заключается в том, что индуцированный диоксином цитохром Р-450 также оказывается биомиметом диоксида, образуя с ним устойчивый комплекс. Этот комплекс обеспечивает включение в клетке механизма трансформации части энергетических ресурсов в процессе одноэлектронного окисления с участием молекулярного кислорода. В результате этого, а также интенсификации ферментативных процессов становятся неизбежными образование свободных радикалов, накопление пероксида водорода. Взаимодействуя с фосфолипидами клеточных мембран и субклеточных образований, они стимулируют процессы пере-

кисного окисления. Свободнорадикальные реакции перекисного окисления мембранных фосфолипидов (ПОЛ) являются существенным фактором, определяющим цитологические эффекты диоксина.

Таким образом, диоксин наиболее опасен при кумулятивном отравлении малыми дозами. Это связано с тем, что диоксин вызывает последовательное накопление в клетках и тканях биологических мишеней, чрезвычайно специфичных к нему самому. Соответственно в процессе аккумуляции диоксина каждая его новая порция оказывается токсичнее предыдущей. Не обладая генотоксическим действием, диоксины не поражают генетический материал клеток организмов непосредственно. Тем не менее они особенно эффективно поражают именно генофонд аэробных популяций, поскольку именно они разрушают общий механизм защиты генофонда от воздействия внешней среды. Условия среды могут резко усилить мутагенное, эмбриотоксичное и тератогенное действие.

Диоксины разрушают механизм адаптации аэробных организмов к внешней среде. Как следствие, возрастает их чувствительность к различного рода стрессам и многочисленным химическим веществам, являющимся постоянными спутниками организмов в современной цивилизации.

При анализе путей поступления рассматриваемых соединений в организм выяснилось, что с пищей поступает 94,8%, водой — 0,2%, вдыхаемым воздухом — 5,0% и через кожу — 0,03%. В большинстве стран на основе анализа риска возникновения заболеваний отправной точкой для нормирования содержания диоксинов в различных продуктах питания, воде и почве является допустимая суточная доза (ДСД) в пересчете на 2,3,7,8-ТХДД (ДЭ). В мировой практике приняты следующие дозы ДСД: в Нидерландах — 4 пг/кг, в Германии и Канаде — 10 пг/кг, в Швейцарии — 13 пг/кг, в США — 1 пг/кг, в Японии — 100 пг/кг, в России — 10 пг/кг. На основании этого в ряде стран были разработаны максимально допустимые уровни содержания диоксинов в продуктах питания. Европейский центр ВОЗ предложил новый уровень контроля за диоксинами в пределах 1–4 пг/кг массы тела человека в сутки вместо 10 пг/кг.

2.3.2.7.2. Полихлорбифенилы

Первые полихлорированные бифенилы (ПХБ) были произведены в США компанией «Монсанто» в 1929 г. В силу своих уникальных физико-химических свойств эти соединения нашли самое широкое применение во всех развитых странах. С тех пор и до прекращения их промышленного выпуска в 1986 г. в мире было произведено около 2 млн т ПХБ. По экспертным оценкам, из всего объема произведенных в мире полихлорбифенилов около 35% поступило в окружающую среду и лишь 4% подверглось разложению. Как и хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы относятся к продуктам, промышленное производство которых дало значительный экономический эффект, но в конечном счете оказало сильное воздействие на биосферу. ПХБ относятся к группе стойких органических загрязнителей, обладают токсическими свойствами,

являются устойчивыми и биологически аккумулируемыми, способными к переносу на большие расстояния в различных средах.

ПХБ — ароматические соединения, состоящие из двух бензольных колец, соединенных связью С—С и замещенных от одного до десяти атомами хлора в *орто*-, *мета*- или *пара*-положениях. Существует 209 структур ПХБ, отличающихся числом и положением атомов хлора в молекуле, имеющих общую формулу: $C_{12}H_{10-n}Cl_n$, где $n = 1-10$ (рис. 2.24).

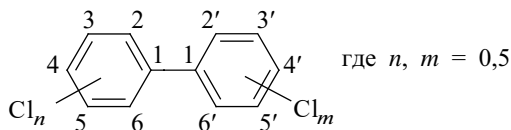


Рис. 2.24. Общая структура полихлорбифенилов

В основе промышленного получения ПХБ лежит заместительное хлорирование бифенила в присутствии катализатора электрофильного замещения (обычно Fe).

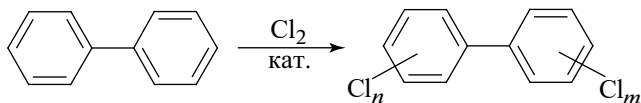


Схема 2.38

Степень хлорирования зависит от продолжительности реакции, которая составляет от 12 до 36 ч. Реакция электрофильного замещения проходит неспецифически, поэтому продукт содержит смесь большого числа индивидуальных ПХБ — от 30 до 100 соединений.

Соответственно выпускаемые промышленностью ПХБ являлись смесью множества индивидуальных соединений, содержащих различное число атомов хлора. Для обозначения полихлорированных бифенилов, различающихся по числу и положению атомов хлора в молекуле, предложен специальный термин — *конгенеры*. Как указано выше, теоретически возможны 209 конгенов ПХБ. В разных странах ПХБ выпускались под названиями: арохлоры (США), фенохлоры (Франция), соволы (СССР) и т.д. Производство полихлорбифенилов в нашей стране осуществлялось в 1939–1993 гг. В СССР наиболее широкое промышленное применение получили трихлорбифенил, а также различные марки совола (очищенные смеси тетра- и пентахлорбифенилов или смесь совола и трихлорбензола).

Применение ПХБ основано на их химической инертности, негорючести, устойчивости до температур порядка 500 °С и высокой диэлектрической постоянной. ПХБ-пластификаторный используется в качестве пластификатора при производстве пластмасс, нитроцеллюлозных лаков, копировальной бумаги. ПХБ-электроизоляционный применяется как электроизоляционная жидкость в конденсаторах. Они используются также в качестве изолятора в трансформаторах и теплоносителя. Полихлорбифенилы применялись как фунгициды (для защиты дерева от микробиологического разрушения), как смазочные материалы и добавки в судовые и другие краски.

По данным Всемирной организации здравоохранения, основными путями поступления ПХБ в окружающую среду являются следующие:

- испарения из пластификаторов;
- выделение при сжигании бытовых и промышленных отходов, а также при возгорании трансформаторов, конденсаторов и другого промышленного оборудования, в котором используются ПХБ;
- утечки с другими промышленными отходами;
- вывоз ПХБ на свалки и поля аэрации;
- другие неконтролируемые пути.

Загрязнение окружающей среды происходит главным образом по первым трем каналам.

Поскольку ПХБ столь широко применялся в материалах, использующихся современной цивилизацией, в бытовом и промышленном мусоре их содержание велико. Очевидно, что кроме целенаправленного внесения ПХБ в окружающую среду как техногенного компонента большое количество их попадает в воздух и соответственно в воду и почву в результате сжигания мусора на мусоросжигающих заводах. В Британии, например, сжигание мусора ответственно за 60–85% общего загрязнения среды ПХБ [Ryder, 1999].

Для континентальных экосистем главным источником ПХБ служат атмосферные выпадения. Интенсивность их особенно высока в районах, прилегающих к крупным городам. В Северной Америке поток из атмосферы на подстилающую поверхность оценивался величиной 1000–2000 т/год. В почвах высокохлорированные конгенеры концентрируются в поверхностном слое и практически не вымываются водой. Снижение их концентрации происходит за счет испарения и биотрансформации.

Среднее время нахождения ПХБ в воздухе 2–3 дня. Концентрация в атмосферном воздухе составляет 0,0005–0,05 мкг/м³, но она меняется в зависимости от района. Полихлорбифенилы были обнаружены в атмосфере в виде паров и частичек на севере Канады и в российской Арктике. Их средняя годовая концентрация в 1993 г. составляла 0,000 017–0,000 034 мкг/м³ [Dioxin'97, v. 33, p. 225]. Интересно отметить, что в зависимости от сезона, т.е. от температуры воздуха, состав ПХБ в атмосфере меняется. Большую часть года преобладают трихлорированные составляющие, однако летом, с мая по август, доминируют, особенно в России, более хлорированные компоненты.

ПХБ, как показано выше, весьма токсичны. Так, в 1968 г. в г. Юшо (Япония) произошло массовое отравление ПХБ в результате случайного загрязнения почвы техническими маслами. 1700 человек отравились рисом, выросшим там на полях, 20 человек скончались. Другая трагедия произошла в 1979 г. на Тайване. Здесь также произошло разлитие масла на сельскохозяйственные поля и 2000 человек отравились рисом. В настоящее время оба этих случая связывают с диоксинами, поскольку гипотетически при термической обработке загрязненного риса диоксины могли образоваться. Прямых доказательств этого тем не менее нет.

О высокой токсичности ПХБ было известно давно, поэтому на их содержание в воздухе рабочей зоны были установлены довольно жесткие нор-

мы предельно допустимых концентраций (500 мкг/м³ в США и 1000 мкг/м³ в СССР).

В России утверждены следующие гигиенические нормативы по ПХБ:

ПДК в воздухе рабочей зоны — 1000 мкг/м³, пары, 2-й класс опасности.

ПДК в водных объектах хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования — 1 мкг/л, 2-й класс опасности.

ПДК в воде рыбохозяйственных водоемов — наличие ПХБ не допускается.

ОДК — ориентировочные допустимые количества в почве ПХБ (суммарно) 60 мкг/кг.

Гигиенические нормативы ПХБ для атмосферного воздуха населенных мест и допустимые уровни загрязнения кожных покровов не установлены.

Несмотря на оцененную токсичность, полный объем наносимого этими токсикантами ущерба природным экосистемам не сразу был осознан. Между тем гидрофобность, липофильность и персистентность ПХБ обуславливают большое время их пребывания в окружающей среде и возможность бионакопления. В силу высокой инертности ПХБ их абиотическая минерализация в окружающей среде происходит очень медленно. То же относится и к ферментатическим процессам. Наименее устойчивы по отношению к ферментативному окислению ПХБ с малым содержанием атомов хлора. Поэтому в водных экосистемах по мере перехода от низших звеньев трофических цепей к высшим наблюдается накопление высокохлорированных конгенов. Особую опасность представляет их способность (как и диоксинов) к синергизму, т. е. к усилению токсических свойств другого токсиканта.

Существуют большие различия в токсичности, свойствах биоаккумуляции и биопревращения для различных конгенов ПХБ. Конгены, не содержащие атомы хлора в *орто*-положениях молекулы (*орто*-незамещенные ПХБ), могут принимать планарную конфигурацию, которая энергетически наиболее выгодна (рис. 2.25). Такие конгены изостереоизомерны ПХДД и ПХДФ. Молекулы *орто*-незамещенных ПХБ являются наиболее токсичными и оказывают действие, аналогичное действию ПХДД и ПХДФ.

Конгены с одним атомом хлора в *орто*-положении (моно-*орто*-замещенные ПХБ) демонстрируют отклонение от планарной конфигурации. Их диоксиноподобная токсичность ниже, чем у *орто*-незамещенных. Конгены с двумя и более атомами хлора в *орто*-положениях молекулы прини-

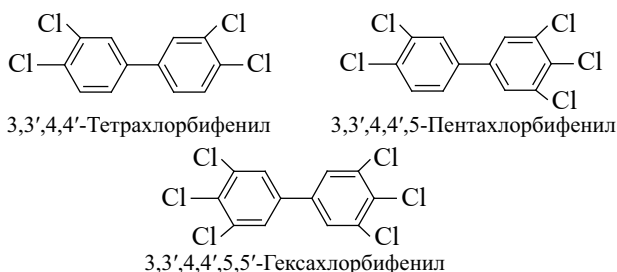


Рис. 2.25. Структура наиболее токсичных орто-незамещенных конгенов полихлорированных бифенилов

Таблица 2.9. Международные коэффициенты токсичности

| Группа конгенеров ПХБ | Номер (No) | Структура по ИЮПАК | I-TEF |
|--|------------|-----------------------|---------|
| Не имеющие заместителей в <i>орто</i> -положении | 77 | 3,3',4,4'-ТХБ | 0,0001 |
| | 81 | 3,4,4',5-ТХБ | 0,0001 |
| | 126 | 3,3',4,4',5-ПеХБ | 0,1 |
| | 169 | 3,3',4,4',5,5'-ГкХБ | 0,01 |
| Моно- <i>орто</i> -замещенные | 105 | 2,3,3',4,4'-ПеХБ | 0,0001 |
| | 114 | 2,3,4,4',5-ПеХБ | 0,0005 |
| | 118 | 2,3,4,4',5-ПеХБ | 0,0001 |
| | 123 | 2',3,4,4',5-ПеХБ | 0,0001 |
| | 156 | 2,3,3',4,4',5-ГкХБ | 0,0005 |
| | 157 | 2,3,3',4,4',5'-ГкХБ | 0,0005 |
| | 167 | 2,3',4,4',5,5'-ГкХБ | 0,00001 |
| | 189 | 2,3,3',4,4',5,5'-ГпХБ | 0,0001 |

мают глобулярную конфигурацию и обладают очень низкой токсичностью диоксинового типа.

Для сравнения биологической активности различных конгенеров ПХБ в 1987 г. была предложена *концепция эквивалентов токсичности* TEF (Toxic Equivalent Factor). Согласно этому подходу, токсичность или биологическая активность определенного конгенера выражается относительно активности 2,3,7,8-ТХДД. Так называемые *эквивалентные токсичные концентрации* — TEQ (Toxic Equivalent Concentrations) — рассчитываются путем умножения концентраций индивидуальных конгенеров ПХБ на соответствующее данному конгенеру значение TEF. В табл. 2.9 приведены коэффициенты TEF для наиболее токсичных ПХБ.

Механизм действия *орто*-незамещенных и моно-*орто*-замещенных ПХБ аналогичен механизму воздействия 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина (2,3,7,8-ТХДД).

2.3.2.7.3. Полициклические ароматические углеводороды

Полиядерные ароматические углеводороды — большая группа органических соединений, содержащих два бензольных кольца или более. В настоящее время загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) носит глобальный характер. Их присутствие обнаружено во всех элементах природной среды (воздух, почва, вода, биота) от Арктики до Антарктиды. ПАУ, обладающие выраженными токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами, многочисленны. Их количество достигает 200. Их общим свойством является малая растворимость в воде, но значительная — в жирах и органических средах. ПАУ, распространенных повсеместно в биосфере, насчитывается не более нескольких десятков. Это антрацен, флуорантен, пирен, хризен и некото-

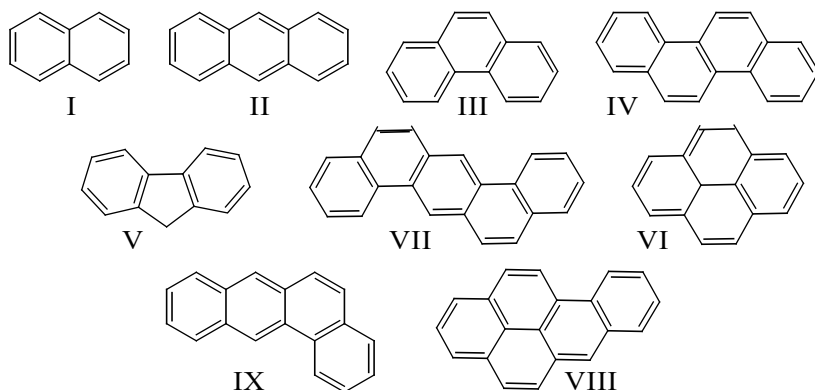


Рис. 2.26. Структуры некоторых полиароматических углеводородов: I-нафталин, II-антрацен, III-фенантрен, IV-хризен, V-флуорен, VI-пирен, VII-1,2,5,6-дибензантрацен, VIII-3,4-бенз[а]пирен, IX-тетрафен

рые другие (рис. 2.26). Наиболее характерным и значимым в ряду ПАУ является бенз[а]пирен (БП):

Его делают значимым:

- активная циркуляция в биосфере;
- высокая устойчивость;
- значительная проканцерогенная активность.

С 1977 г. БП на международном уровне считается индикаторным соединением, по содержанию которого оценивается степень загрязненности среды канцерогенными ПАУ. Правда, по мнению некоторых исследователей, обоснованность применения бенз[а]пирена в качестве индикатора весьма проблематична. Его обнаружение свидетельствует лишь о факте загрязнения окружающей среды этими соединениями. Для получения реальной картины необходимо знать концентрацию 16 приоритетных веществ, которые формируют фоновое содержание ПАУ в атмосферном воздухе: нафталина, аценафталина, аценафтена, антрацена, флуорена, фенантрена, флуорантена, пирена, хризена, тетрафена, 3,4-бензфлуорантена, 11,12-бензфлуорантена, 3,4-бензпирена, 1,12-бензперилена, 2,3-*о*-фениленпирена, 1,2,5,6-дибензантрацена. В пользу этого мнения приводится тот факт, что доля БП в общем количестве наблюдаемых ПАУ составляет от 1 до 20%, что весьма существенно, но не всеобъемлюще.

БП хорошо растворим в органических растворителях, тогда как в воде он растворим чрезвычайно мало. Минимальная действующая концентрация бенз[а]пирена мала.

Для БП доказаны токсичность, канцерогенность, мутагенность, тератогенность, действие на репродуктивную способность рыб. Кроме того, как и другие трудноразложимые вещества, БП способен к биоаккумуляции в пищевых цепях и соответственно представляет опасность для человека. Как почти все ПАУ, бенз[а]пирен в атмосфере присутствует в виде абсорбированного поверхностью взвешенных частиц вещества. В окружающей сре-

де БП накапливается преимущественно в почве, меньше в воде. Из почвы поступает в ткани растений и продолжает свое движение дальше в трофической цепи, при этом на каждой ее ступени содержание БП в природных объектах возрастает на порядок.

Бенз[а]пирен поступает в атмосферу при сгорании различных видов топлива. Образуется в основном в результате пиролиза, особенно неполного сгорания органических материалов, а также в природных процессах (карбонизация). Источники включают производство кокса, использование угля для обогрева, автотранспорт, сжигание нефти и угля на ТЭС (незначительный процент). Фоновый уровень бенз[а]пирена (за исключением лесных пожаров) может быть практически нулевым. При этом среднегодовые концентрации бенз[а]пирена в воздухе большинства городов укладываются в диапазон 0,001–0,01 мкг/м³. Очень высокие концентрации бенз[а]пирена возможны в воздухе рабочей зоны.

ВОЗ установлено среднегодовое значение, равное 0,001 кг/м³, выше которого могут наблюдаться неблагоприятные последствия для здоровья человека, в том числе злокачественные опухоли.

В питьевой воде наблюдаются концентрации бенз[а]пирена от 0,1 до 23,4 мкг/л. В группу приоритетных ПАУ для природных поверхностных вод входят сильноканцерогенные 3,4-бензфлуорантен и 3,4-бенз[а]пирен, слабые канцерогены 11,12-бензперилен и 2,3-о-фениленипирен, а также неканцерогенные, но токсичные флуорантен и 11,12-бензфлуорантен. Согласно рекомендации ВОЗ, общая концентрация шести приоритетных ПАУ в питьевой воде не должна превышать 0,2 мкг/л.

В формировании фонового присутствия бенз[а]пирена в окружающей среде участвуют различные абиотические и биотические источники.

Поскольку ПАУ синтезируются при термических превращениях простых органических структур, БП обнаруживается в:

- материале метеоритов;
- магматических породах (в этих случаях они приурочены к тектоническим зонам, участкам глубинного термического воздействия);
- гидротермальных образованиях (1–4 мкг/кг);
- вулканических пеплах (до 6 мкг/кг). Глобальный поток БП вулканического происхождения достигает 1,2 т/год (Израиль, 1989).

Абиотический синтез БП возможен при сгорании органических материалов во время природных пожаров. При горении леса, травяного покрова, торфа образуется до 5 т/год. Биотический синтез БП обнаружен для целого ряда анаэробных бактерий, способных синтезировать БП из природных липидов в донных отложениях.

В современных условиях рост концентрации бенз[а]пирена связан с антропогенным происхождением. Антропогенный поток БП составляет примерно 30 т/год. Существенный источник поступления БП в водную среду — транспортировка нефти. При этом в воду его попадает до 10 т/год.

Поступление ПАУ в морскую среду в количестве, превышающем возможности их растворения, влечет за собой сорбцию этих соединений на частицах взвесей. Взвеси оседают на дно и, следовательно, БП накаплива-

ются в донных осадках. При этом основной зоной накопления ПАУ является слой 1–5 см.

При попадании в организм полициклические углеводороды трансформируются под действием оксигеназ (схема 2.39, где ЭГ — эпоксигидролаза).

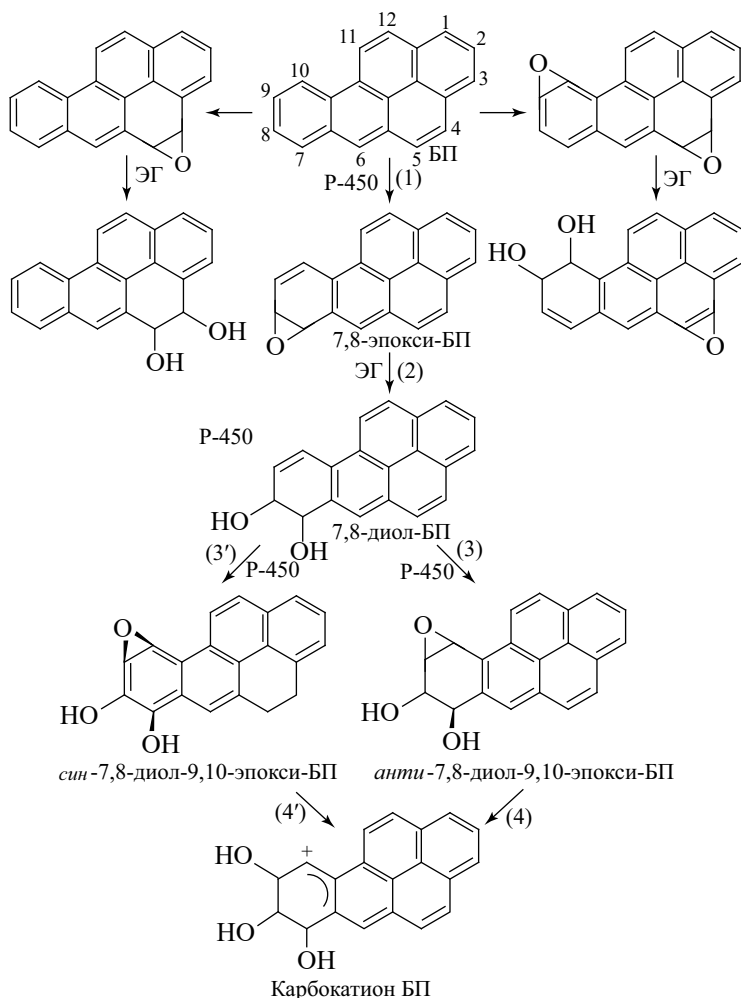


Схема 2.39

На первом этапе соединения подвергаются эпексидированию под действием монооксигеназной ферментной системы. Под действием эпексидгидролазы образуются диолы, которые затем превращаются в диолэпексиды. Последние способны взаимодействовать с ДНК, атакуя их нуклеофильные позиции по мономолекулярному механизму нуклеофильного замещения с образованием в качестве интермедиатов триолкарбокатионов. Именно их образование и является ключевой стадией формирования аддуктов, определяющих канцерогенные процессы.

Пример образования эпоксисоединения, реагирующего с гуанином, приведен на схеме 2.40. Сам процесс и его продукты препятствуют синтезу ДНК, вызывают нарушения, способствующие развитию раковых заболеваний.

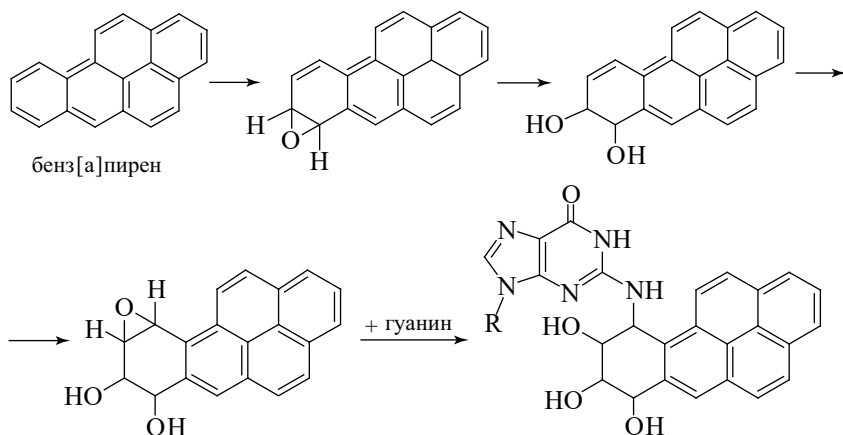


Схема 2.40

Таким образом, вещества природного происхождения, образовавшиеся в результате естественных процессов в прошлом (компоненты нефти) и образующиеся в настоящее время (бенз[а]пирен), вызывают достаточно тяжелые негативные последствия для окружающей среды и соответственно человека, когда благодаря хозяйственной деятельности последнего оказываются в биосфере в избыточных количествах.

2.4. Превращения искусственных химических соединений в окружающей среде

Важным фактором оценки воздействия химических соединений как на экосистемы, так и на отдельные организмы являются их подвижность и устойчивость. Последние тесно связаны с процессами их превращений в биотических и абиотических условиях в окружающей среде.

2.4.1. Превращения неорганических токсикантов в окружающей среде

К распространенным неорганическим экотоксикантам следует отнести соединения, приводящие к формированию так называемых «кислотных дождей» (разд. 2.2). Их образование и распространение связано с последствиями антропогенного нарушения биогеохимических циклов. Наряду с SO_2 и NO_x , атмосферными загрязнителями кислого характера являются HCl и HF . Выбросы последних носят локальный характер — производство эмалей, фарфора, сжигание отходов и установки для пиролиза (выделение HCl), производство алюминия, стекольное производство (выделение HF). Оксиды серы и азота, продукты их превращения, SO_4^{2-} и NO_3^- существуют в атмосфере несколько дней. Как правило, после ряда превращений (разд. 2.2) про-

исходит взаимодействие с водой и формирование соответствующих кислот. Дальнейшее преобразование этих токсикантов описывается тривиальными химическими реакциями с соединениями основного характера. Так, серная кислота, содержащаяся в осадках, реагирует с мрамором (основной компонент — карбонат кальция CaCO_3) с образованием CaSO_4 . Подобные процессы, как правило, снижают опасность воздействия таких токсикантов, хотя зачастую формируют и новые риски. Как указывалось выше, в кислой среде растворяются оксид и гидроксид алюминия и соответственно растет концентрация ионов Al^{3+} , которые при содержании в воде $>0,2$ мг/л токсичны для рыб. При понижении pH повышается степень перехода в раствор и ионов других металлов, связанных в почвах и донных отложениях в нерастворимые структуры, что также повышает их подвижность и, таким образом, опасность токсического загрязнения водных и почвенных экосистем. Весьма значимыми для состояния окружающей среды являются превращения соединений различных металлов (в основном солей и оксидов), прежде всего включение металлов в состав органических соединений. Такие процессы ведут как к повышению опасности токсиканта, так и к его снижению (в случае если реализуются естественный механизм метаболизма и удаление опасного соединения из живого организма).

Ферментативные превращения неорганических химических веществ приводят к включению как металлов (например, ртути, олова, свинца), так и неметаллов (например, мышьяка) в органические соединения. Одним из реализуемых механизмов биометилирования является перенос метил-аниона от модифицированной формы витамина B_{12} (метилкобаламина $\text{CH}_2\text{CoB}_{12}$). Донором CH^- могут быть и другие структуры (например, S-аденозилметионин). По такому механизму происходит биометилирование ртути, свинца, олова.

Наблюдается также процесс трансформации соединений ртути, являющийся по своей природе реакцией восстановления. Это образование металлической ртути из катионов Hg^{2+} и CH_2Hg_3^+ в присутствии НАДФ/Н^+ .

В большинстве случаев это повышает токсичность. Биологическое метилирование ртути происходит во всех организмах, включая человеческий. Органические соединения ртути обладают липофильными свойствами и способны накапливаться в жировых тканях.

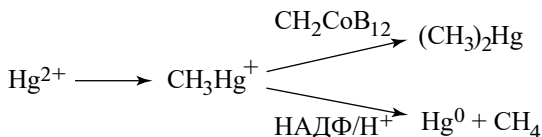


Схема 2.41

Следует отметить, что живые организмы имеют механизмы деинтоксикации в отношении тяжелых металлов, связанные с формированием металлоорганических соединений. Так, в ответ на токсическое действие ионов свинца, кадмия и ртути печень и почки человека увеличивают синтез металлотионинов — низкомолекулярных белков, в состав которых входит цистеин. Высокое содержание в последнем SH-групп обеспечивает связыва-

ние ионов металлов в прочные комплексные соединения. Ион Zn^{2+} хорошо комплексуется фосфатными группами, отщепляемыми от нуклеиновых кислот и липидов. В результате ион Zn^{2+} переходит в малотоксичную форму и легко выводится из организма.

2.4.2. Превращения органических соединений в окружающей среде

2.4.2.1. Абиотические превращения органических соединений

2.4.2.1.1. Окислительные процессы

Абиотические окислительные процессы, которым подвергаются органические соединения, в том числе антропогенного происхождения, в окружающей среде, — это реакции с молекулярным кислородом (*автоокисление*) и с реакционноспособными кислородсодержащими частицами, которые образуются и накапливаются в атмосфере, в воде при протекании термических, фотохимических и ферментативных реакций. К реакционноспособным частицам относятся возбужденный молекулярный и атомарный кислород, озон и пероксидные радикалы ROO^\bullet (в том числе HOO^\bullet).

Молекула кислорода представляет собой бирадикал, который образуется за счет перекрывания валентных орбиталей двух атомов кислорода, каждый из которых имеет по шесть электронов на внешних электронных оболочках (рис. 2.27).

Молекулярный кислород реагирует с органическими соединениями следующим образом:

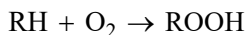


Схема 2.42

В этих реакциях реализуется радикальный механизм:

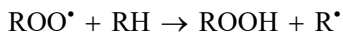
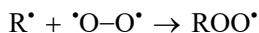


Схема 2.43

Автоокисление ускоряется пероксидами и следовыми количествами ионов металлов. Процессы окисления ведут к укорачиванию углеводородных цепочек и к повышению растворимости.

При поглощении квантов электромагнитного излучения может образовываться (без протекания диссоциации) *возбужденный молекулярный (синглетный)* кислород. Это общее название для двух метастабильных состояний молекулярного кислорода с энергией, более высокой, чем в основном, триплетном состоянии.

Образование молекулы кислорода в возбужденном состоянии возможно также при протекании реакции гипохлорита и пероксида водорода:

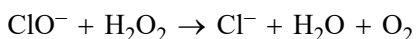


Схема 2.44

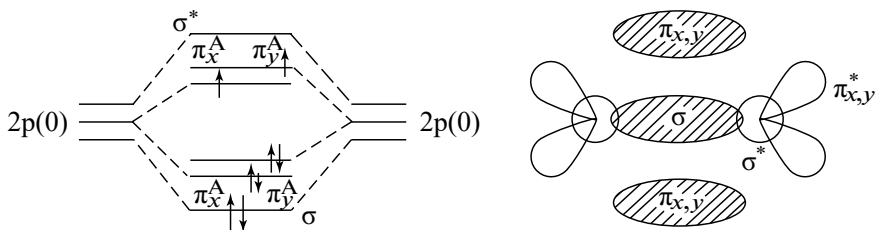


Рис. 2.27. Схематическое изображение формирования валентных орбиталей молекулы кислорода и их пространственная ориентация (заштрихованы молекулярные орбитали)

Предполагается также, что синглетный кислород может образовываться при взаимодействии кислородных радикалов.

Наличие незаполненной π^* -орбитали формирует его электрофильные свойства. Это определяет возможность его вступления в реакции с непредельными ароматическими соединениями:

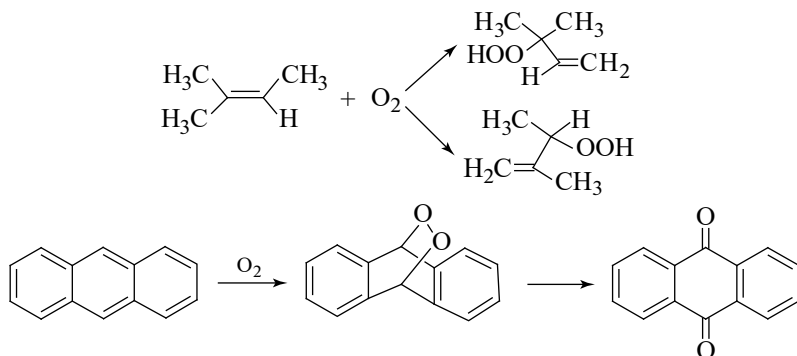


Схема 2.45

Известны также реакции окисления возбужденным молекулярным кислородом сульфидов и меркаптанов:

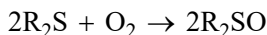


Схема 2.46

Следует отметить, что данные по окислению возбужденным молекулярным кислородом ксенобиотиков, содержащих хлорированные и стерически экранированные двойные связи, отсутствуют.

В верхних слоях атмосферы при фотодиссоциации молекул O_2 образуется атомарный кислород. Он может участвовать в реакциях по двойным связям ненасыщенных систем (например, с инсектицидом алдрином):

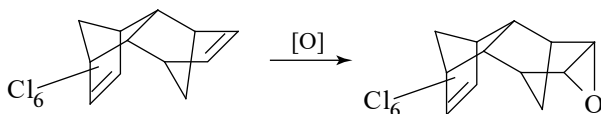


Схема 2.47

При этом процесс идет по двойной связи, сформированной атомами углерода, не соединенными с атомами галогенов.

Концентрация атомарного кислорода в атмосфере вблизи поверхности Земли низка ($\sim 2 \cdot 10^{11}$ частиц/м³), поэтому, несмотря на высокую активность, с ним конкурируют другие активные формы кислорода, в частности озон. Несомненно, что при достаточной концентрации озон относительно легко может окислить большинство органических соединений до углекислого газа и воды. Однако в рамках его существующих концентраций вблизи поверхности (10^{18} – 10^{19} частиц/м³) и в условиях биосферы реализуются процессы, приводящие к формированию кислородсодержащих продуктов. Так, взаимодействие озона с алкенами протекает до образования пятичленного гетероцикла.

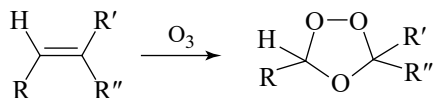


Схема 2.48

Был предложен механизм этого процесса [Criegee, 1975], включающий целый набор стадий:

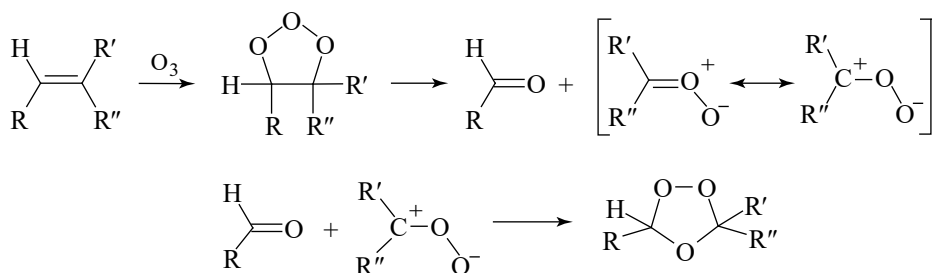


Схема 2.49

Известны подобные реакции и для хлорзамещенных алкенов:

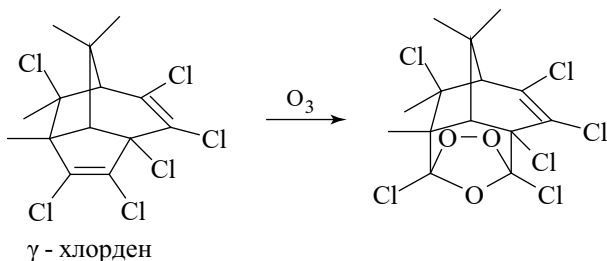


Схема 2.50

Следует, однако, помнить, что процессы озонлиза исследовались в модельных условиях — в среде органического растворителя, и к реальным условиям окружающей среды полученные закономерности должны применяться с осторожностью.

Сильными окислительными агентами абиотической природы для процессов в атмосфере и водной среде считаются также пероксидные радикалы и, в частности, радикал пероксида водорода. Известны пути его образования из алкоксирадикалов, атомов водорода и радикалов HCO^\bullet , формирующихся при окислении углеводородов.

2.4.2.1.2. Восстановительные процессы

Абиотическое восстановление протекает главным образом в анаэробной среде под действием осадочных материалов. Окислительно-восстановительная система Fe(II)/Fe(III) (железо II может образовываться вследствие выделения некоторыми микроорганизмами водорода), а также связанные с белками порфирины, освобождающиеся при распаде биологических материалов, способны восстанавливать химические токсиканты, осуществляя перенос электрона от восстановленных субстратов к молекулам химикатов. Примеры: восстановление нитрогрупп в пентахлорнитробензоле (1) до аминогрупп, восстановительное дехлорирование ДДТ (2), полное дехлорирование и ароматизация линдана до бензола (3).

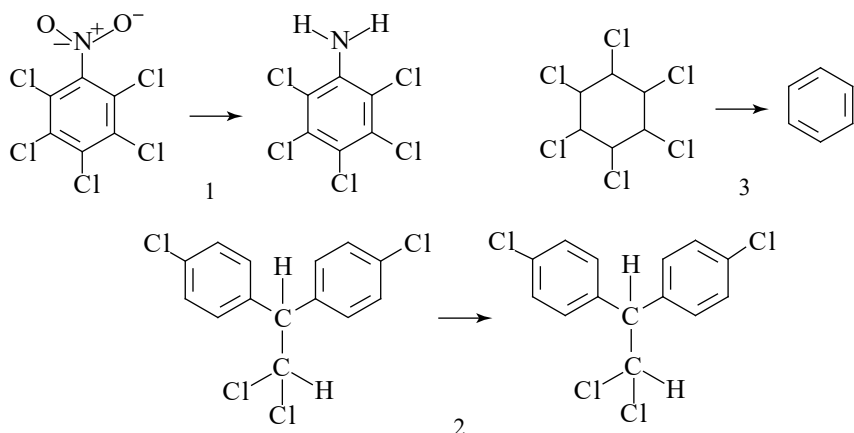


Схема 2.51

Отметим, что для этих процессов трудно разделить биотические и абиотические превращения, поскольку восстанавливающие агенты формируются в условиях жизнедеятельности организмов.

2.4.2.1.3. Гидролитические процессы

Гидролитические процессы абиотического характера являются в окружающей среде одним из основных путей экологически приемлемого превращения и утилизации ксенобиотиков. Это связано, во-первых, с широким распространением во всех средах биосферы основного реагента процесса — воды. Во-вторых, многообразие участвующих в реакциях гидролиза функциональных групп определяет широкий ряд органических продуктов разнообразной структуры, которые легко гидролизуются до гидрофильных

конечных продуктов. Примерами подобных процессов, распространенных для ксенобиотиков, могут быть омыление сложных эфиров, замещение атомов галогена на гидроксогруппу, раскрытие цикла в эпоксидах с образованием диолов и др.

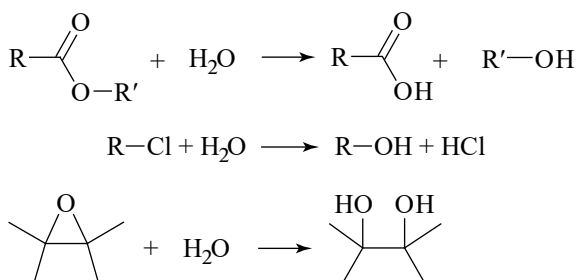


Схема 2.52

Немаловажным фактором распространенности гидролитических процессов в окружающей среде является возможность их катализа как кислотами, так и основаниями (зависит также от природы органического соединения), что расширяет условия реализации этого типа химических превращений. Зачастую скорость гидролиза некоторых пестицидов в некоторых водоемах (высокие жесткость воды, pH) настолько велика, что сводит их основное назначение к минимуму.

Хорошо исследовано омыление пестицидов (например, эфиров арил-оксиарилкарбоновых кислот). Их гидролиз в природных условиях приводит к понижению токсичности. Поэтому скорость гидролиза многих пестицидов в водных системах является важным критерием определения срока жизни этих химикатов в окружающей среде.

Легко гидролизуются фосфорорганические инсектициды, например тетраэтилпирофосфат:

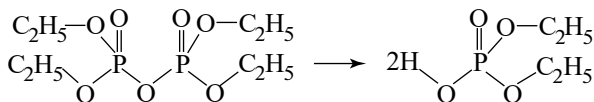


Схема 2.53

При этом процесс гидролиза сопровождается разрушением токсичных групп.

Гептахлор — известный циклодиеновый инсектицид, в водном растворе омыляется до 1-экзо-гидроксихлордена:

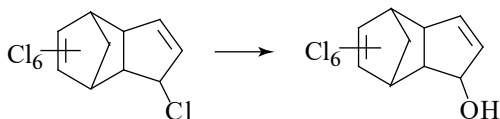


Схема 2.54

2.4.2.1.4. Фотохимические реакции

Поскольку значительное время все компоненты биосферы находятся под воздействием солнечного излучения (ультрафиолетовая и видимая части электромагнитного спектра), в окружающей среде протекают фотохимические реакции — химические превращения, реализующиеся под действием света в видимой и ультрафиолетовой областях спектра. Относится это и к различным органическим ксенобиотикам.

Прямые фотохимические реакции протекают при поглощении молекулами квантов света с энергией, достаточной для возбуждения электронных переходов. Основное, невозбужденное состояние органической молекулы, как правило, является синглетным и обозначается символом S_0 . Поглощение УФ-кванта приводит обычно к переходу в одно из возбужденных синглетных состояний (S_n); прямой переход в возбужденное триплетное состояние наблюдается редко из-за необходимости изменения спина.

Возвращение в основное состояние возможно одним из нескольких путей. Некоторые из них не связаны с химическими превращениями и называются фотофизическими процессами. Так, возбужденное состояние может за очень короткое время (порядка 10^{-9} с) вернуться в основное состояние, отдавая избыточную энергию в виде кванта света (как правило, с меньшей энергией). Этот процесс называется **флуоресценцией**. Возбужденное состояние может также перейти в более долгоживущее (от 0,001 с до нескольких минут) триплетное состояние, энергия которого ниже. Испускание света из этого состояния называется фосфоресценцией.

Возможны также безызлучательные переходы, например **внутренняя конверсия** — безызлучательный переход путем превращения части электронной энергии в колебательную и переход за счет этого в колебательно-возбужденное состояние более низкого электронного уровня.

Наконец, возможна **межмолекулярная физическая дезактивация**. Этот процесс заключается в излучательном или безызлучательном переносе энергии электронного возбуждения на другую молекулу с последующим переходом в основное состояние.

Возбужденная светом молекула может также вступать в различные химические реакции. Свойства электронно-возбужденного состояния могут сильно отличаться от свойств основного состояния молекулы. Так как у каждой молекулы существует лишь одно основное, но несколько возбужденных состояний, фотохимия данного соединения может быть существенно богаче его химии в основном состоянии. В результате появляется возможность осуществлять необычные превращения, не свойственные веществам в основном состоянии.

С органическими ксенобиотиками в окружающей среде могут происходить различные процессы: как прямое превращение под действием излучения, так и взаимодействие фотондуцированных реакционноспособных частиц с молекулами веществ антропогенного происхождения с образованием продуктов внутримолекулярной реакции.

Под действием света идут также разнообразные реакции *фотоизомеризации*. Практически важным примером этого процесса служит внутримолекулярное превращение под действием солнечного света некоторых циклодиеновых хлорорганических инсектицидов. В результате таких процессов может происходить 2+2-циклоприсоединение:

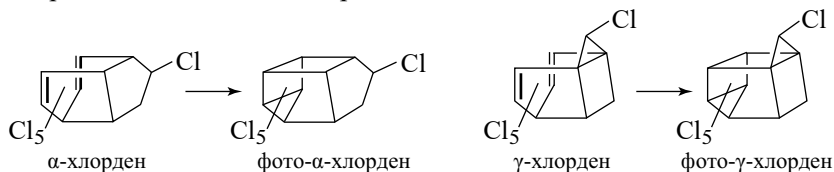


Схема 2.56

Другим примером фотоизомеризации является внутримолекулярное присоединение по двойной связи:

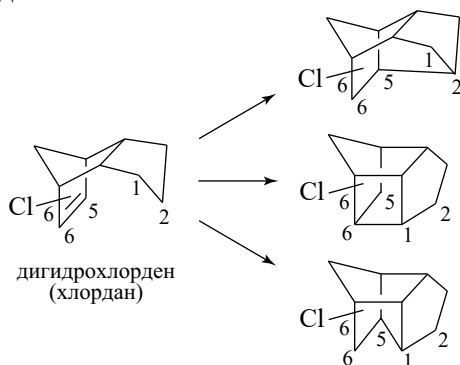


Схема 2.57

Следует отметить, что продукты фотоизомеризации имеют бóльшую инсектицидную активность, чем исходные соединения.

К фотохимическим процессам относится также *фотоминерализация*, которая представляет собой полное разложение посторонних для окружающей среды веществ до небольших неорганических молекул (CO , CO_2 , H_2O , HCl) под действием света. Фотоминерализация наблюдается главным образом для химических веществ, находящихся в адсорбированном состоянии. Известно, что многие хлорорганические пестициды, чрезвычайно устойчивые в водной и газовой средах, будучи адсорбированными на поверхности силикатных материалов, относительно быстро минерализуются даже под действием света с длиной волны более 300 нм. Это связано с взаимодействием молекул ксенобиотиков с молекулами твердого носителя, что повышает реакционную способность органических соединений.

2.4.2.1.5. Реакции ксенобиотиков с природными материалами

Процессы взаимодействия химических соединений антропогенного происхождения с природными материалами являются реакциями синтеза больших молекул. Реакции такого рода характерны для почвы. Во взаимодействие с токсикантами вступают реакционноспособные предшественники

гуминовых веществ. Гуминовые вещества образуются в результате процессов поликонденсации природных фенолов (продукты распада растений или синтезируются микроорганизмами) и природных аминов. Вместо естественных мономеров в реакции поликонденсации могут принимать участие ксенобиотические соединения, например хлорфенолы или хлоранилины. Модельные реакции имеют вид, представленный на схеме 2.58.

Встраиваясь в гуминовые вещества, они образуют часть «связанного остатка» в почве. Небольшая часть ксенобиотиков в результате разложения гуминовых веществ и их перестройки под действием микроорганизмов может освобождаться и вновь активно взаимодействовать с окружающей средой.

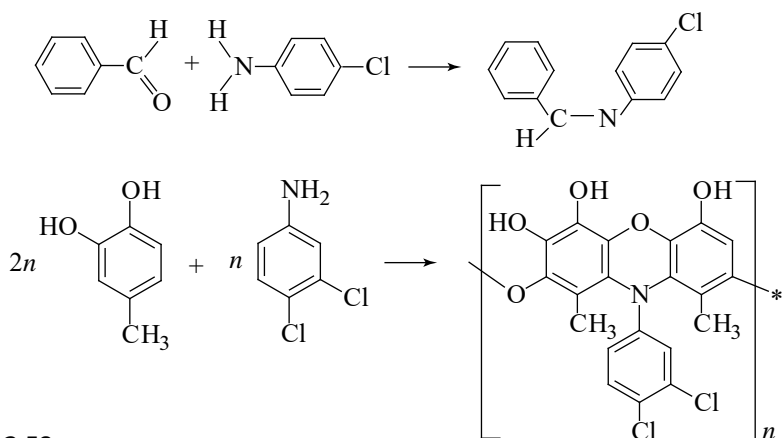


Схема 2.58

2.4.2.1.6. Реакции между различными ксенобиотиками

Различные химикаты, поступающие в окружающую среду, могут реагировать между собой в атмосфере, воде и почве, образуя новые токсиканты. Такие реакции достаточно редки, так как концентрации антропогенных химических веществ достаточно малы. Однако имеется целый ряд примеров этих процессов.

Фотолитический процесс взаимодействия оксидов азота и озона с углеводородами, который приводит к образованию пероксиацилнитратов — наиболее токсичной составляющей *фотохимического смога*, представлен на схеме 1.1.

Возможны процессы взаимодействия хлора, используемого для дезинфекции воды, с содержащимися в ней органическими соединениями (фенол, амины, бифенилы, бензол) с образованием соответствующих хлорпроизводных.

Фумигационное средство натрий-N-метилдитиокарбамат (вапам) реагирует в почве с галогенуглеводородами:

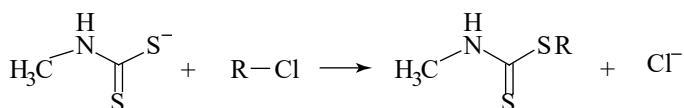


Схема 2.59

Отдельно следует отметить образование токсикантов при утилизации промышленных отходов, что при соответствующих условиях может приводить к образованию новых ксенобиотиков. Так, при сжигании хлорсодержащих отходов могут появляться разнообразные хлорпроизводные:

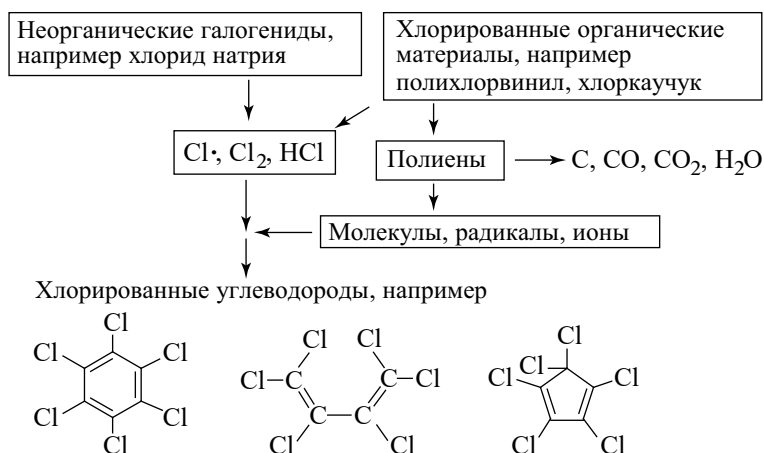


Схема 2.60

2.4.2.2. Биотические превращения органических ксенобиотиков

Биотические превращения органических ксенобиотиков осуществляются в результате тех же химических реакций и с участием тех же ферментных систем, что и биотрансформация продуктов питания и эндогенных веществ. Эти процессы могут приводить как к детоксикации ксенобиотиков, так и к образованию метаболитов с более высокой токсичностью.

Для органических структур возможны следующие превращения под действием энзимов:

- полная минерализация до CO_2 и H_2O без образования на промежуточных стадиях персистентных и биологически активных соединений (при этом происходит увеличение биомассы организмов, участвующих в минерализации);
- разрушение ксенобиотика до низкомолекулярных соединений, которые затем выделяются в окружающую среду и включаются в природный круговорот веществ;
- химическая трансформация с накоплением метаболитов в клетках организма.

Следует отметить, что живые организмы, за исключением некоторых видов бактерий, не имеют специфических энзимов для преобразования ксенобиотиков. Поэтому первые два вида превращений (крайне близкие и представляющие собой фактически различные реализации процесса питания) возможны лишь для ограниченного набора химических соединений и живых объектов — микроорганизмов воды, почвы или ила. Данные по

количественным параметрам биотической минерализации различных ксенобиотиков приведены в табл. 2.10. Количество углекислого газа, выделяющегося в течение некоторого времени из органических соединений различной структуры, является показателем степени минерализации.

Для варианта химического превращения с накоплением метаболитов в клетках организма *биотрансформацию ксенобиотиков* для большинства живых систем можно представить следующим образом. Происходят абсорбция вещества и транспорт его через липидные мембраны и гидрофильные структуры клеток к активному центру, на котором идут биотические превращения вещества или его взаимодействие с рецептором. Затем с участием ферментов протекает реакция, приводящая к биотрансформации вещества, после чего осуществляется взаимодействие образовавшихся в ходе биотрансформации продуктов или интермедиатов (короткоживущих промежуточных соединений) с биомолекулами. Роль фермента часто заключается в промежуточном связывании субстрата на активных центрах и его ориентации в подходящей для реакции конформации. Однако появление новых, не сформировавшихся в биосфере структур приводит к недостаточной эффективности энзима или его дезактивации.

Общая тенденция заключается в превращении экзогенного вещества в более полярное соединение и последующем связывании образовавшегося

Таблица 2.10. Аэробное и анаэробное разложение органических ксенобиотиков в почвенной суспензии [Korte, Vockel, Scheunert, Klein, 1983]

| Вещество | Длительность опыта, сут | Условия опыта | CO ₂ через 5 сут, % | CO ₂ по окончании опыта, сумма, % | Остаток в воде по окончании опыта, % |
|----------------------|-------------------------|---------------|--------------------------------|--|--------------------------------------|
| Мочевина | 5 | Аэробные | 66,3 | 66,3 | 25,3 |
| | 5 | Анаэробные | 70,1 | 70,1 | 18,0 |
| Метанол | 5 | Аэробные | 53,4 | 53,4 | 15,0 |
| | 5 | Анаэробные | 46,3 | 46,3 | 13,6 |
| Анилин | 56 | Аэробные | 17,4 | 26,5 | 13,1 |
| | 56 | Анаэробные | Не опр. | 11,9 | 28,8 |
| Фенантрен | 14 | Аэробные | 3,0 | 7,2 | 0,1 |
| | 14 | Анаэробные | 4,2 | 6,3 | 0,4 |
| <i>n</i> -Хлоранилин | 56 | Аэробные | 1,5 | 3,0 | 14,6 |
| | 56 | Анаэробные | Не опр. | 2,3 | 22,1 |
| ДДТ | 42 | Аэробные | 0,1 | 0,8 | 2,4 |
| | 42 | Анаэробные | 0,03 | 0,7 | 2,0 |
| Антрацен | 14 | Аэробные | 0,1 | 1,3 | 1,6 |
| | 14 | Анаэробные | 0,3 | 1,8 | 1,8 |
| Гексахлорбензол | 14 | Аэробные | Не обн. | 0,4 | 1,9 |
| | 14 | Анаэробные | Не обн. | 0,2 | 2,1 |

Примечание. Проценты указаны относительно введенного количества; не обн. (не обнаружен) — менее 0,1%.

ся продукта с высокополярным фрагментом, облегчающим его выделение. У растений, не имеющих системы выделения, аналогичной органам выделения животных, обычно происходит конъюгирование экзогенных веществ (или их метаболитов) с углеводами и депонирование в местах, не связанных с общим метаболизмом.

Первичными реакциями являются окисление, восстановление и гидролиз.

2.4.2.2.1. Окислительные процессы

Окислительные процессы — самые распространенные направления трансформации органических соединений антропогенного происхождения с участием живых организмов. Они протекают как в организмах животных, так и в растениях и микроорганизмах. Наблюдаются многочисленные примеры превращений: производные бензола, полихлорбифенилы, бенз[а]пирен, ДДТ подвергаются С-гидроксилированию; хлоранилины подвергаются N-окислению.

Биотические окислительные превращения происходят преимущественно при участии многофункциональных оксигеназ. Действие их заключается в катализе присоединения атома кислорода к субстрату (внедрение по связи С–Н); второй атом кислорода молекулы O_2 связывается с другим акцептором, чаще всего с водородом. Донором последнего служит восстановленная форма НАДФН/ H^+ (никотинамидадениндинуклеотидфосфат). Активирование молекулы O_2 осуществляется с помощью цитохрома Р-450 (рис. 1.19).

Наиболее часто встречающейся реакцией под действием монооксигеназной ферментной системы цитохрома Р-450 является гидроксилирование. В зависимости от структуры ксенобиотика механизм реакции может быть различным.

В случае ароматических углеводов С-гидроксилирование протекает через стадию присоединения к активному центру фермента с образованием ареноксидов в качестве промежуточных продуктов (схема 1.17). Далее либо может протекать гидролиз с образованием соответствующих диолов, либо формируется соответствующий фенол (схема 2.61) [Парлар, Ангерхедер, 1991]. При этом может наблюдаться перегруппировка заместителя. Другим примером подобного процесса служит биотическое окисление бенз[а]пирена, приведенное на схеме 2.39.

Следует также отметить, что для замещенных бензолов возможна реализация альтернативных биотических процессов окислительного характера: как по заместителю, так и по ароматическому кольцу (схема 2.62).

Гидроксилирование алифатических соединений осуществляется через стадию образования свободных радикалов за счет отрыва атома водорода. Этот тип реакций характерен для биотрансформации алифатических углеводов, алифатических нитрилов, замещенных аминов, галогенсодержащих алифатических соединений. Так, при биотическом окислении ароматических аминов в почве в качестве промежуточных продуктов образуются соответствующие радикалы, которые затем могут претерпевать превращения по нескольким направлениям (схема 2.63 [Partis, 1980]).

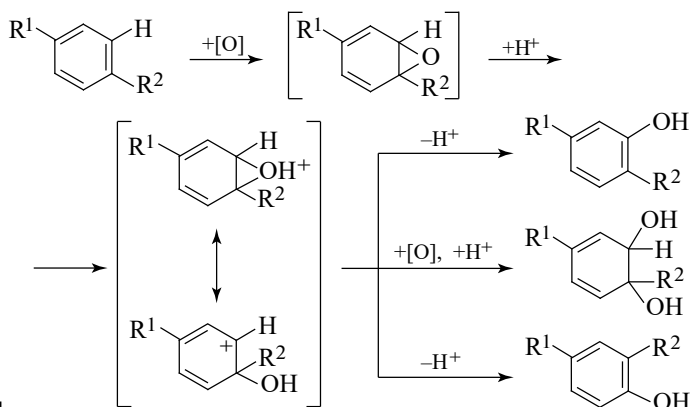


Схема 2.61

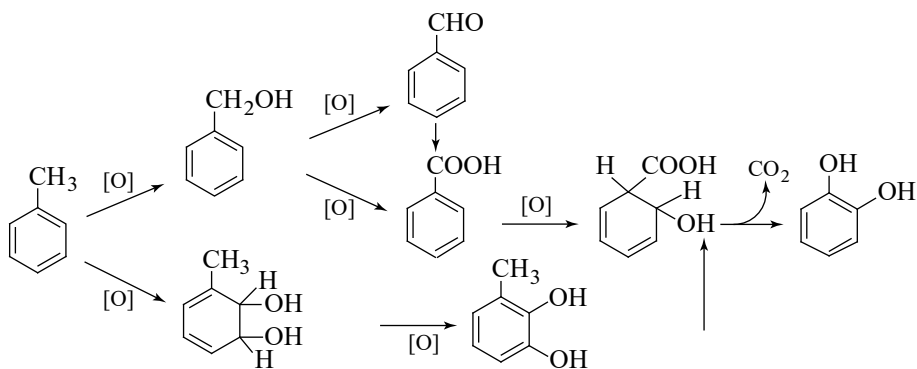


Схема 2.62

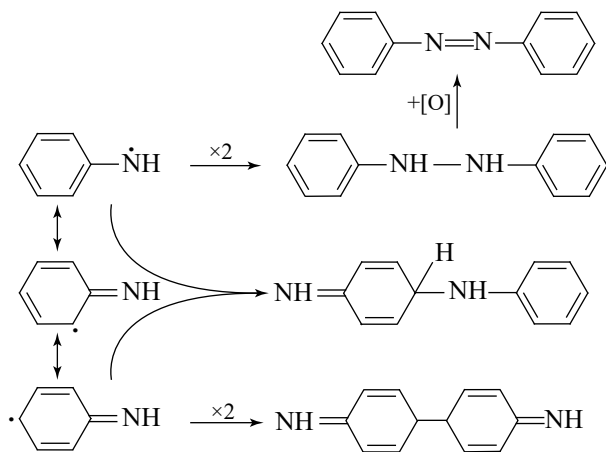


Схема 2.63

Для ароматических аминов может быть реализовано гидроксилирование по бензойному кольцу (схема 2.64).

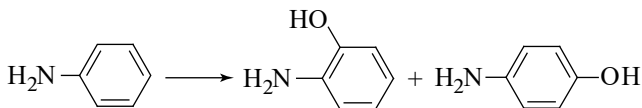


Схема 2.64

Среди биотических реакций по аминогруппе следует отметить *окислительное деаминирование*:

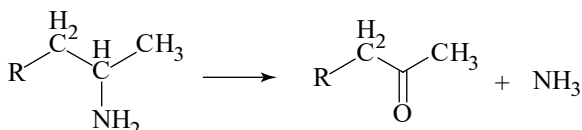


Схема 2.65

Для замещенных аминов в ферментативных условиях наблюдается окислительная реакция *N*-деалкилирования:

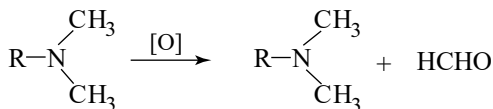


Схема 2.66

Из реакций по связям в органических соединениях с гетероатомами можно указать на *O*-деалкилирование:

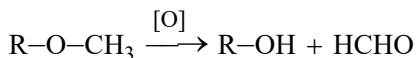


Схема 2.67

Особо следует отметить окислительное расщепление углерод-углеродных связей, которое может быть реализовано как в растениях, так и в животных и микроорганизмах. Образование карбоксильных групп и последующее декарбоксилирование приводят в конечном счете к формированию низкомолекулярных гидрофильных соединений, которые достаточно легко выводятся из живых организмов и утилизируются в окружающей среде. Пример окислительного бактериального расщепления ароматических структур приведен на схеме 2.68.

Важными биотическими окислительными процессами являются реакции с сероорганическими соединениями — *сульфоокисление* и *фосфотионатное окисление* (схема 2.69).

В условиях окислительных процессов возможно также дехлорирование ксенобиотиков (схема 2.70).

Основные типы окислительных превращений ксенобиотиков с участием ферментов и результаты их воздействия на живые организмы приведены в табл. 2.11.

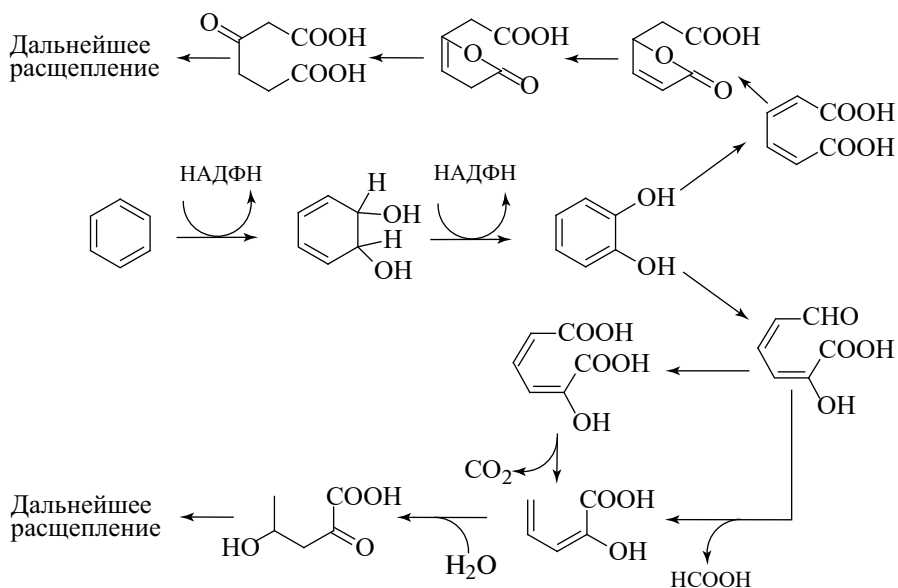


Схема 2.68

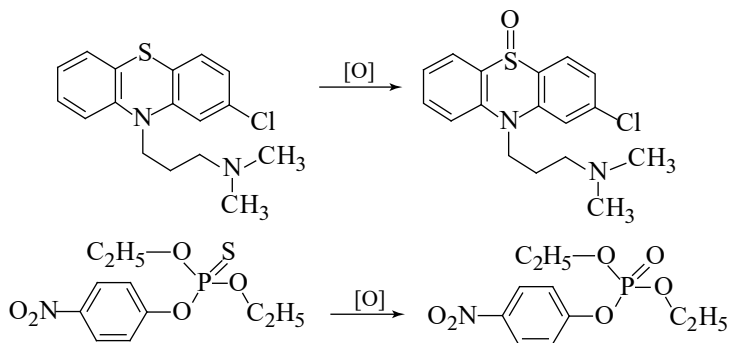


Схема 2.69

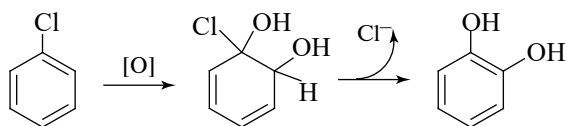


Схема 2.70

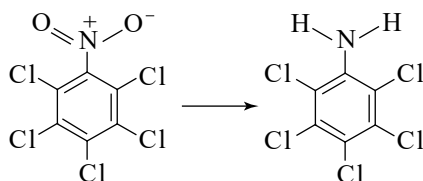
2.4.2.2.2. Восстановительные процессы

Известен целый ряд процессов восстановительного характера, протекающих при участии живых организмов. В этих реакциях происходят восстановление функциональных групп (например, нитрогруппа, кетогруппа), гидрирование кратных связей, дегалогенирование соответствующих

Таблица 2.11. Окислительные превращения ксенобиотиков в живых системах

| Тип реакции | Субстрат | Результат для живого организма по токсичности |
|------------------------------|--|---|
| С-Гидроксилирование | Производные бензола ПХБ Нафталин Бенз(а)пирен ДДТ Диэльдрин | – Активация – Активация (канцероген) Снижение токсичности Снижение токсичности |
| С-Гидрокси-метилирование | Бензол | – |
| Эпоксидирование | Стирол Циклодиеновые инсектициды Хлорэтилены | – Активация Активация |
| О-Деалкилирование | Анизол | – |
| N-Гидроксилирование | 2-Нафтиламин | Активация (канцероген) |
| N-Окисление | N,N-Диалкиламины Хлоранилин N-Замещенные ариламины | Активация (канцероген) – – |
| Окислительное деаминирование | Амфетамин | – |
| N-Деалкилирование | N,N-Диметиланилин | – |
| Сульфоокисление | α -Тиокарбоновые кислоты Тиоанизол Карбоксин | – – – |
| Фосфотионатное окисление | Паратион Малатион | Активация (нейротоксичен) Активация (нейротоксичен) |
| Расщепление С–С-связи | Циклодиеновые инсектициды, ПХБ | Снижение токсичности |
| С-Дегидрирование | Гексахлорциклогексан | Снижение токсичности |

органических производных. Примерами могут служить восстановительное дехлорирование ДДТ и хлорпроизводных (схема 2.71), восстановление нитрогруппы в пентахлорнитробензоле (схема 2.72) и в 4-нитробензойной кислоте (схема 2.73), азопроductов до аминов (схема 2.74).

**Схема 2.71**

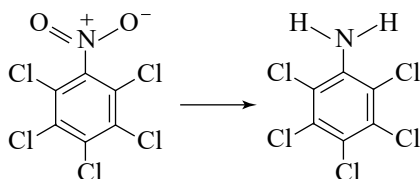


Схема 2.72

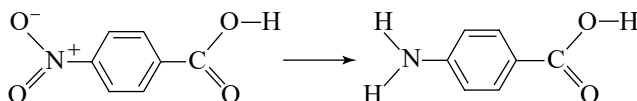


Схема 2.73

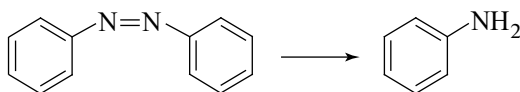


Схема 2.74

2.4.2.2.3. Гидролитические процессы

Процессы этого типа весьма распространены при биотических превращениях. Это связано, во-первых, с тем, что они реализуются в среде или в присутствии основного реагента процесса — воды. Во-вторых, многообразие участвующих в реакциях гидролиза функциональных групп определяет широкий ряд органических продуктов разнообразной структуры, которые легко гидролизуются до гидрофильных конечных продуктов. Примерами могут служить: гидролиз эфиров карбоновых кислот (карбофос); гидролиз нитрилов до амидов (схема 2.75), гидролиз амидов до соответствующих кислот, гидролиз фосфатов и др.

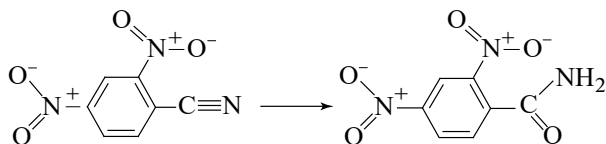


Схема 2.75

Особо следует отметить гидролитические процессы при биотических превращениях хлорорганических соединений. Они относятся к одной из основных реакций, при которой происходит расщепление связи C—Cl, что является предпосылкой дальнейшей минерализации галогенсодержащих ксенобиотиков. Пример приведен на схеме 2.76.

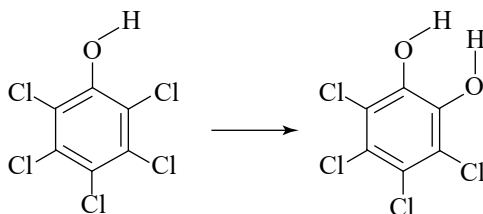


Схема 2.76

2.4.2.2.4. Вторичные процессы

В реакциях, идущих с участием продуктов окислительных, восстановительных и гидролитических биотических процессов и соединений живых организмов, происходит встраивание (конъюгация) продуктов первичных превращений в материалы, входящие в живые организмы. У растений в качестве связывающей макромолекулы чаще всего выступает лигнин. Предполагаемый процесс встраивания замещенных анилинов в лигнин (на примере структурного фрагмента) приведен на схеме 2.77.

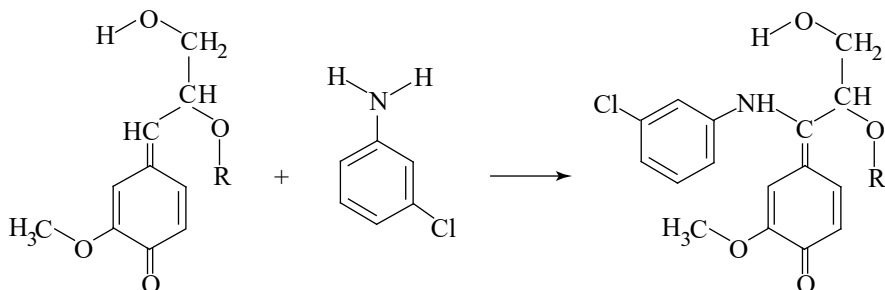


Схема 2.77

У животных связывающими материалами являются белки и нуклеиновые кислоты. Кроме того, наблюдается связывание ксенобиотиков и продуктов их превращений с гидрофильными молекулами, что упрощает вывод из организма. Пример такой реакции представлен на схеме 2.78.

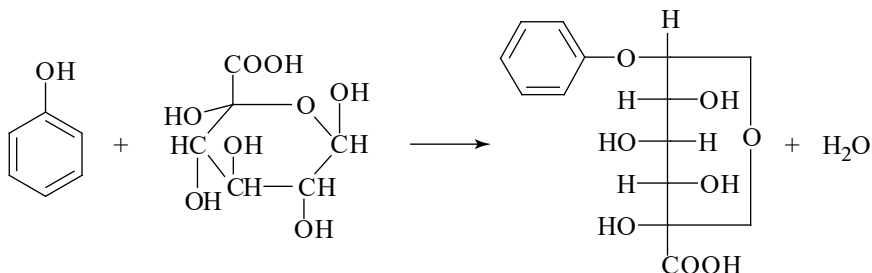


Схема 2.78

3 ХИМИЯ ОСНОВНЫХ КОМПОНЕНТОВ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

3.1. Атмосфера

3.1.1 Строение и состав атмосферы

Атмосфера — газовая оболочка Земли. Характеризуется резко выраженной неоднородностью строения и состава. Масса атмосферы составляет приблизительно $5 \cdot 10^{15}$ т. Девять десятых этой массы сосредоточено в нижнем слое толщиной 17 км. По высоте следы атмосферы отмечаются до 20 000 км от поверхности Земли. Однако в целом считается, что основная масса атмосферы расположена до высоты 1000 км.

До высоты 100 км атмосфера подразделяется на следующие области: **тропосферу, стратосферу, мезосферу и термосферу** (рис. 3.1). Тропосферу и стратосферу относят к нижним слоям атмосферы, а мезосферу и термосферу — к верхним слоям атмосферы.

Тропосфера простирается до 8–10 км в полярных областях и до 16–18 км у экватора. Это наиболее плотная часть атмосферы, и именно в ней происходят процессы массообмена с гидросферой и литосферой. Особенностью тропосферы является режим изменения температуры воздуха с высотой. Она падает на 6° с увеличением высоты над поверхностью Земли

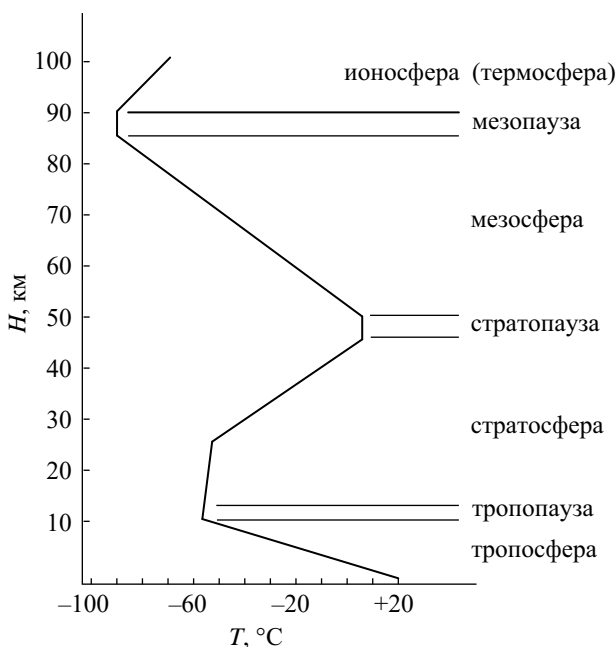


Рис. 3.1. Строение и температурные свойства атмосферы по вертикали

на 1 км. Верхняя граница тропосферы представляет собой слой толщиной 2–3 км, называемый **тропопаузой**. Температура в пределах тропопаузы постоянна и составляет ~220 К. Тропопауза представляет собой естественный барьер, который задерживает подавляющую часть водяных паров при их миграции в верхние слои атмосферы.

Стратосфера, расположенная над тропосферой, делится на две зоны. Для нижней зоны, достигающей высоты 25 км, характерно небольшое повышение температуры по сравнению с температурой тропопаузы. Выше (до 50 км) расположена область температурной инверсии. В ней наблюдается повышение температуры до 273 К. В интервале 50–55 км находится верхняя граница стратосферы — **стратопауза**, характеризующаяся постоянным значением температуры воздуха. Особенностью стратосферы является также наличие на высоте 35 км максимальной концентрации озона атмосферы — **озонового защитного слоя** — верхней границы биосферы.

Выше стратопаузы, до высоты 80 км, располагается **мезосфера**. В ней наблюдается понижение температуры с высотой. В **мезопаузе** — верхней границе мезосферы — она достигает 190 К.

После мезопаузы находится **термосфера** (85–100 км). Здесь температура опять возрастает.

Внешней оболочкой атмосферы является **экзосфера**. Она простирается выше 100 км примерно до 1000 км. Экзосфера — это *область диссипации* (процесса преодоления притяжения Земли) атмосферных газов.

На высотах от 50 до 1000 км господствует ионизация молекул и атомов, эта область атмосферы называется **ионосферой**. Ионосфера Земли создается солнечной радиацией.

Современная атмосфера сформировалась около 2 млрд лет назад и поддерживается биогенными процессами. Она не всегда имела современный состав и строение. *Первичная* гелиево-водородная атмосфера была утеряна Землей при разогреве. Из образовавшего планету вещества при ее формировании выделялись различные газы. Особенно интенсивно это происходило в процессе тектонической деятельности при образовании трещин и разломов. Атмосфера и гидросфера разделились не сразу. Некоторое время Землю обволакивал мощный слой из водяного пара и газов (CO , CO_2 , HF , H_2 , S , NH_3 , CH_4), малопроницаемых для солнечных лучей. Эта оболочка имела температуру выше +100 °С. При понижении температуры произошло разделение этой оболочки на атмосферу и гидросферу. Изъятие из атмосферы огромного количества воды и образование поверхностного стока и водоемов оказали значительное влияние на состав и эволюцию воздушной среды. Вулканические процессы обогатили атмосферу углекислым газом. Из *водной* атмосферы она превратилась в основном в *углекислотную*, в которой водяной пар из господствующего компонента превратился во второстепенный. Свободного кислорода в этой атмосфере практически не было. Он выделялся из земного вещества и образовывался за счет разложения молекул водяного пара ($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}^\bullet$), получающиеся радикалы OH^\bullet реагировали между собой, образуя пероксид водорода H_2O_2 , который, распадаясь, пополнял атмосферу кислородом. Из-за отсутствия озона атмосфера не предохраняла Землю от коротковолнового излучения Солнца.

Образование на земной поверхности крупных водоемов оказало воздействие на дальнейшую эволюцию атмосферы, в которой началось быстрое уменьшение содержания углекислого газа. CO_2 легко растворяется в воде, и основная его часть была поглощена ею. Во много раз уменьшилось и давление атмосферы. Природные условия на Земле резко изменились. Природная среда на планете стала непохожей на ту, что была у нее в ранние фазы истории.

Дальнейшая эволюция атмосферы связана главным образом с появлением и развитием органического мира, прежде всего растительности. Понадобилось длительное время, прежде чем в результате реакций с другими элементами и фотосинтеза произошло поглощение большого количества углерода из атмосферы, она стала *азотно-кислородной*. Значительную роль в этом процессе сыграли *цианобактерии*, или, как их раньше называли, сине-зеленые водоросли. Именно они применили наиболее эффективный вид фотосинтеза — *оксигенный фотосинтез*, идущий с выделением кислорода. Более древний *аноксигенный фотосинтез*, идущий с выделением серы или сульфатов, может происходить только в присутствии восстановленных соединений серы (таких как сероводород) — веществ достаточно дефицитных. Цианобактерии научились использовать вместо сероводорода обычную воду, что обеспечило им широкое распространение и огромную биомассу. Побочным результатом их деятельности стало насыщение атмосферы кислородом.

Состав земной атмосферы неодинаков в разные дни и изменяется в зависимости от высоты и места на земном шаре. Больше всего в атмосфере изменяется содержание паров воды. Вода постоянно испаряется с поверхности гидросферы, из почвы, листьев и т.д. Через какие-то промежутки времени отдельные зоны атмосферы охлаждаются до точки росы или точки замерзания, и тогда избыток паров воды осаждается в виде дождя или снега. Рассматривая состав сухого воздуха атмосферы, следует отметить, что по всей ее высоте он примерно одинаков. Это связано с тем, что атмосфера — «живая» система, находящаяся под действием переменного излучения Солнца, проникающего по всей высоте и оказывающего различные воздействия на составляющие ее газы. Это приводит к «перемешиванию» атмосферы и соответственно к постоянству ее основного состава.

Основные составные части атмосферы подразделяют на следующие основные группы.

1. *Постоянные* — O_2 (20,95% в тропосфере), N_2 (78,08% в тропосфере), аргон (0,92% в тропосфере). Содержание этих компонентов практически не зависит от места взятия пробы сухого воздуха. Они находятся в атмосфере примерно в постоянном соотношении до высоты порядка 100 км. За последние 100 лет содержание кислорода в атмосфере уменьшилось на 0,01–0,02%. В последние годы в среднем количество кислорода ежегодно сокращается на 10 млрд т. Это во многом связано с техногенной деятельностью человека. Масса кислорода в современной атмосфере составляет $1,5 \cdot 10^{15}$ т. Нарушение кислородного баланса связывают с уменьшением площади «легких» планеты, вызванным нерациональной вырубкой лесов Сибири и Южной Америки, загрязнением Мирово-

Таблица 3.1. Состав сухого воздуха тропосферы (1970 г.)

| Газ | Содержание, % об. | Газ | Содержание, % об. |
|-----------------|---------------------|----------------|----------------------|
| N ₂ | 78,08 | He | $5,24 \cdot 10^{-4}$ |
| O ₂ | 20,95 | Kr | 10^{-6} |
| Ar | 0,93 | H ₂ | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| CO ₂ | 0,03 | Xe | $8 \cdot 10^{-6}$ |
| Ne | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | O ₃ | 10^{-6} |

го океана. Из поступающих ежегодно $2,3 \cdot 10^{11}$ т свободного кислорода на дыхание растений расходуется $0,94 \cdot 10^{10}$ т (15% массы фотосинтетического кислорода), а все остальное идет на дыхание животных и многочисленные реакции окисления во всех средах биосферы, в том числе $1,4 \cdot 10^{10}$ т/год — на сжигание органического топлива.

- Переменные* — CO₂ (0,02–0,04% в тропосфере), H₂O (до 3%). К ним также можно отнести и озон.
- Случайные* — наличие либо отсутствие их определяется местными условиями (SO₂, CH₄, NH₃ и др.).

Атмосфера постоянно пополняется газами биохимического происхождения, образующимися при разложении микроорганизмами продуктов растительного и животного происхождения: CH₄ и другими углеводородами, CO₂, N₂, H₂S, H₂, O₂. Под воздействием на горные породы высоких температур и давлений в атмосферу поступают газы химического происхождения (CO₂, H₂S, H₂, CH₄, CO, N₂, HCl, HF, NH₃, SO₂), а также продукты вулканического происхождения и, наконец, газообразные продукты радиоактивного распада (He, Ar, Kr, Xe, Rn).

Состав сухого воздуха тропосферы приведен в табл. 3.1.

Роль различных компонентов атмосферы

Азот — инертная составляющая атмосферы, основной фонд этого элемента в его биогеохимическом цикле. Особенность азота состоит в том, что он химически малоактивен. Название его в переводе с греческого языка означает «нежизненный». И вместе с тем азот играет важнейшую роль в живом веществе, без него невозможна жизнь. Азот участвует в фотосинтезе, в синтезе белков и нуклеиновых кислот.

Кислород — элемент, необходимый для жизнедеятельности организмов и поддерживающий все процессы окисления.

Оксид углерода (IV) — важный компонент биогеохимического цикла углерода, элемент атмосферы, обеспечивает существование «парникового эффекта» (*парниковый газ*) и стимулирует изменение климата в сторону потепления. Избыток CO₂, накопившегося в каком-либо месте в связи с усиленным окислением или горением, обычно быстро рассеивается атмосферными потоками. Кроме того, усиленное образование углекислоты компенсируется ее потреблением растениями и превращением в карбонаты (в морях).

Другой парниковый газ — метан. Он является гораздо более эффективным, чем CO_2 , поглотителем энергии в инфракрасном диапазоне, и хотя его содержание в атмосфере существенно меньше последнего, роль метана как парникового газа велика. Более того, она растет, что связано с увеличением содержания CH_4 в атмосфере (до 1% в год). Это обусловлено интенсивным возделыванием риса, разведением скота, деятельностью бактерий на свалках отходов и др. Метан находится в атмосфере в основном в тропосфере. Концентрация его мало зависит от высоты в интервале от поверхности Земли до тропопаузы, что обусловлено большой скоростью перемешивания по высоте в пределах 0–12 км (1 мес.) в сравнении со временем жизни метана в атмосфере.

Среди парниковых газов следует также отметить пары воды, озон, оксиды азота. В циркуляционных процессах водяной пар играет особую роль. Так как переходы из одной фазы в другую у воды сопровождаются поглощением или выделением тепла, водяной пар оказывается теплоносителем, перемещающимся вместе с воздушными массами. Поэтому этот компонент является как бы стабилизатором и, что еще важнее, переносчиком тепла в атмосфере.

Помимо указанных, элементом атмосферы являются аэрозольные образования. Аэрозоли — дисперсные системы, в которых дисперсионной средой служит газ, а дисперсными фазами — твердые или жидкие частицы. Обычно размеры частиц аэрозолей находятся в интервале 0,001–10 мкм. Аэрозоли можно разделить на три большие группы. К первой относятся пыли, состоящие из твердых частиц, диспергированных в газообразной среде. В табл. 3.2 представлены виды и размеры некоторых твердых частиц, встречающихся в воздухе городов.

Ко второй группе относятся дымы. Это аэрозоли, которые получаются при конденсации газа. Третья группа — туманы, жидкие частицы в газообразной среде. Естественными источниками атмосферных аэрозолей служат вулканы и гейзеры, разрушающиеся горные породы, пылевые бури, почвенная эрозия, лесные пожары и др.

Аэрозоли влияют на такую характеристику атмосферы, как прозрачность. Содержание аэрозолей влияет на эффективность фотосинтеза и на

Таблица 3.2. Виды и размеры твердых частиц, встречающихся в воздухе

| Вид частиц | Радиус частицы, мкм |
|---------------------------|---------------------|
| Пыльца растений | 0,02–0,06 |
| Микроорганизмы и их споры | 0,001–0,015 |
| Сухой песок | 0,2–2 |
| Угольная пыль | 0,01–0,4 |
| Цементная пыль | 0,01–0,15 |
| Удобрения | 0,03–0,8 |
| Асбест | 0,01–0,2 |

климат. Так, попадая в верхние слои атмосферы, частицы или капли жидкости увеличивают ее отражательную способность, так называемое альбедо, что приводит к охлаждению поверхности Земли.

Кроме вышеперечисленных достаточно стабильных компонентов, в атмосфере присутствуют неустойчивые (лабильные) частицы, хотя и короткоживущие и малочисленные, но легко взаимодействующие с другими молекулами. К ним относятся атомный кислород О (в том числе его возбужденная форма), гидроксил ОН, пергидроксил HO_2 , оксид хлора ClO и некоторые другие молекулы и частицы. Чаще всего они образуются при диссоциации молекул компонентов атмосферы под действием коротковолнового электромагнитного излучения (ультрафиолетовая составляющая солнечного излучения).

3.1.2. Химические процессы в атмосфере

Как указано выше, атмосфера — живая система, находящаяся под постоянным воздействием потока лучей и частиц с высокой энергией. Поэтому она представляет собой грандиозный химический реактор, в котором идут самые разнообразные процессы. Верхние слои атмосферы играют роль щита, улавливая излучения и частицы с высокой энергией. При этом молекулы и другие частицы, содержащиеся в воздухе, поглощают энергию излучений, приобретают повышенную активность и вступают в различные химические реакции.

Можно отметить следующие типы процессов, происходящих в верхних слоях атмосферы и обуславливающих ее защитные по отношению к поверхности Земли свойства.

1. *Фотодиссоциация* — диссоциация молекул с образованием свободных радикалов в результате поглощения энергии (фотона). Например, диссоциация молекул кислорода на атомарный кислород при поглощении фотонов с минимальной энергией 495 кДж/моль:

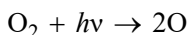


Схема 3.1

Другой пример — диссоциация молекул воды под действием облучения:

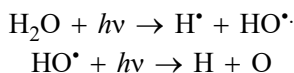


Схема 3.2

Гидроксильный радикал HO^\bullet обладает высокой реакционной способностью и может взаимодействовать практически со всеми химическими соединениями в атмосфере. Тем самым он играет роль детергента, образуя в ходе химических взаимодействий с различными газами соединения, легко удаляемые из атмосферы.

2. *Ионизация* — образование ионов из молекул и атомов под действием излучений и частиц высоких энергий (электроны, протоны). В качестве

примеров процессов ионизации, протекающих в верхних слоях атмосферы, можно привести следующие:

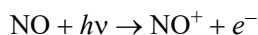
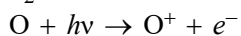
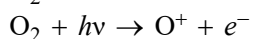
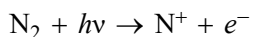


Схема 3.3

3. *Реакции ионов в атмосфере.* Указанный выше набор активных частиц, образующихся в верхних слоях атмосферы, неизбежно участвует в дальнейших превращениях. Можно отметить следующие. *Диссоциативная рекомбинация* — реакция иона с электроном с образованием нейтральной молекулы, которая в верхних слоях атмосферы быстро диссоциирует:

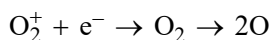
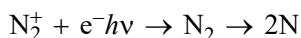


Схема 3.4

Перенос заряда — реакция молекулярного иона с нейтральной частицей, сопровождающаяся переносом электрона:

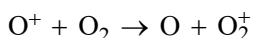
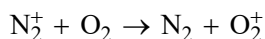


Схема 3.5

Реакции обмена (в отличие от вышеуказанных сопровождаются разрывом и образованием химической связи):

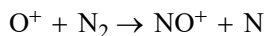
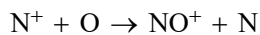


Схема 3.6

Особенно высокое значение играют в атмосферных процессах реакции с участием **озона** O_3 . В атмосфере они приводят к поглощению УФ излучения в интервале от 290 до 220 нм. Излучения подобного ряда частот наиболее опасны для живых организмов, так как в этом интервале спектра находятся максимумы поглощения нуклеиновых кислот и белков и соответственно для этих излучений характерна наиболее деструктивная роль по отношению к биообъектам. Поэтому именно озоновый защитный слой определяет верхний предел жизни в биосфере. Кроме того, этот компонент атмосферы играет роль одного из парниковых газов, поглощая инфракрасное излучение Земли и препятствуя ее охлаждению.

Образование и распад озона — в значительной мере фотохимические процессы. Именно они приводят к поглощению ультрафиолетового излучения:

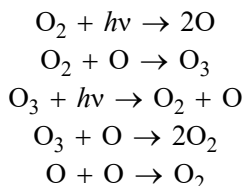


Схема 3.7

Следует отметить, что процесс образования озона из атомарного и молекулярного кислорода протекает в присутствии любой третьей частицы, необходимой для отвода энергии от образующейся молекулы O_3 .

Озона в атмосфере крайне мало — $4 \cdot 10^{-7}\%$ об. Он распределяется по высоте, времени и широте. По высоте концентрация озона проходит через максимум на 25–30 км. С повышением широты высота озонового слоя падает с 25 до 13 км. По некоторым данным, наблюдается также увеличение концентрации озона на высоте 70 км.

В соответствии с суточными колебаниями послеполуночное содержание озона выше утреннего. Закономерности сезонного колебания: максимальное содержание весной, осенью количество озона в атмосфере падает до минимума.

Выше рассмотрен механизм образования озона на основе только одного компонента воздуха — кислорода. Между тем в образовании и разрушении озона атмосферы играют роль и другие компоненты воздуха: как основные, так и примесные. Подробное рассмотрение этих процессов чрезвычайно важно для понимания механизмов образования озона и влияния антропогенных факторов на его содержание в атмосфере.

Большую роль играет азот как главная составная часть атмосферы. Верхние слои атмосферы (мезосфера и термосфера) содержат атомы и ионы азота, образующиеся под действием коротковолнового излучения. Образование озона также начинается с высоты ~80 км, где давление способствует образованию молекул при тройных столкновениях (необходимость третьей частицы для отвода энергии от образующейся молекулы O_3). Ниже, в стратосфере, где происходит основное образование озона, начинают играть роль оксиды азота. Существует мнение, что разложение озона определяет в основном азотный цикл. Этот набор химических процессов ответствен за разложение 80% озона под влиянием химических компонентов. Можно отметить следующие процессы с участием соединений азота, влияющие на цикл озона:

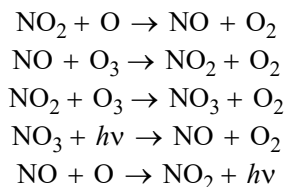
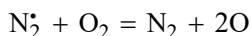


Схема 3.8

Азот может также способствовать образованию озона путем возбуждения и участия в дальнейших химических превращениях:

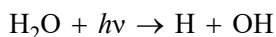
**Схема 3.9**

Возможен также следующий процесс образования атомарного кислорода:

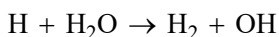
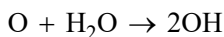
**Схема 3.10**

Как указано выше, разложение озона определяет в основном азотный цикл. В этом отношении антропогенные факторы, влияющие на поступление оксидов азота в атмосферу, играют существенную роль в загрязнении атмосферы и отрицательном влиянии на озоновый слой. Основные источники поступления оксидов азота в атмосферу: выхлопные газы двигателей самолетов (при работе реактивных двигателей образуется до 18 г оксидов азота на 1 кг топлива), процессы сжигания топлива.

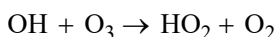
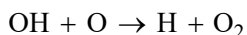
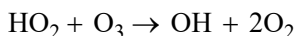
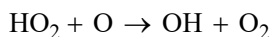
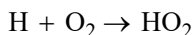
Значительное влияние на процессы образования и разрушения озона оказывает водяной пар, точнее, атомарный водород и радикал гидроксила, образующиеся при разложении воды под действием солнечного излучения:

**Схема 3.11**

Помимо вышеуказанного, вода может реагировать с атомами водорода и кислорода с образованием радикалов гидроксила, играющих большую роль в разложении озона:

**Схема 3.12**

Хотя водяной пар содержится главным образом в тропосфере и его проникновению выше препятствует тропопауза (является для него холодной ловушкой), часть его оказывается в стратосфере. Образующиеся из него указанные выше частицы вступают в следующие реакции с атомарным кислородом и озоном, влияя на образование и распад последнего:

**Схема 3.13**

Следующим антропогенным фактором, влияющим на разрушение слоя озона, являются галогены и их соединения. Среди них особое место занимают фреоны — галогенпроизводные метана, этана, пропана с обязательным содержанием фтора (CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CF_3Cl , CF_4 , $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ и др.). Эти вещества устойчивы и способны долго сохраняться в атмосфере. Их фотолиз, происходящий под действием ультрафиолетового излучения, обуславливает разрыв связи C–Cl и соответственно генерацию активного хлора:

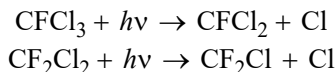


Схема 3.14

Активный хлор и его производные способны вступать в различные реакции с озоном:

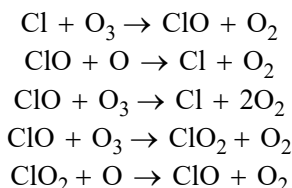


Схема 3.15

Эти процессы приводят к уменьшению содержания озона в атмосфере и соответственно снижают ее защитные свойства. Однако встает вопрос о вкладе различных процессов в разложение озона. Так, не вполне ясно, как фреоны преодолевают тропопаузу. На рис. 3.2 приведены кривые, характеризующие предположительный вклад различных циклов в процесс распада озона. Из приведенных данных следует, что на слой озона влияют в основном процессы с участием соединений азота. Влияние галогенпроизводных меньше, но также заслуживает внимания. Наличие в атмосфере различных органических соединений как природного, так и антропогенного происхождения приводит к реализации разнообразных химических превращений этих продуктов. Примером превращений алканов в атмосфере может служить фотоокисление пропана, в котором участвует целый ряд лабильных частиц, в том числе образующихся при фотохимических реакциях.

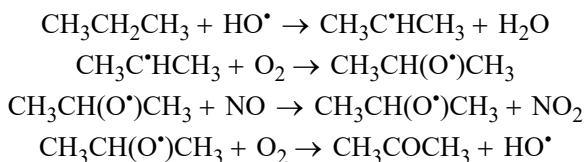


Схема 3.16

Реакции ароматических соединений также протекают в присутствии гидроксильных радикалов и кислорода, при этом процессы превращений могут идти по различным направлениям. Например, для толуола реализуют-

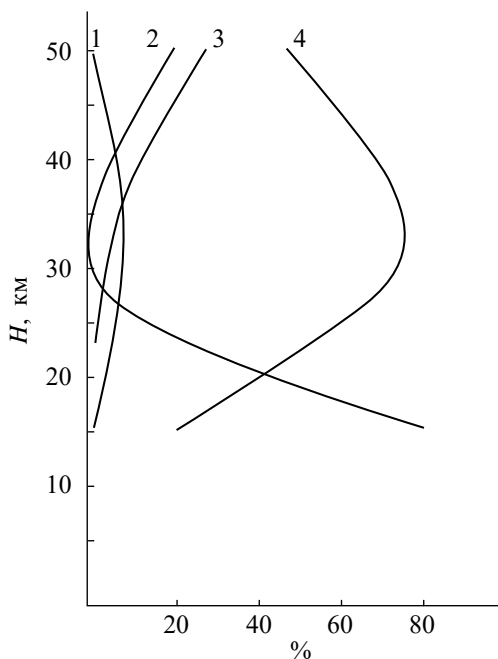


Рис. 3.2. Вклад различных циклов в процесс разложения озона на разных высотах, %: 1 — галоидный цикл, 2 — водородный цикл, 3 — кислородный цикл, 4 — азотный цикл

ся взаимодействия как по бензольному кольцу, так и по метильной группе (схема 3.17).

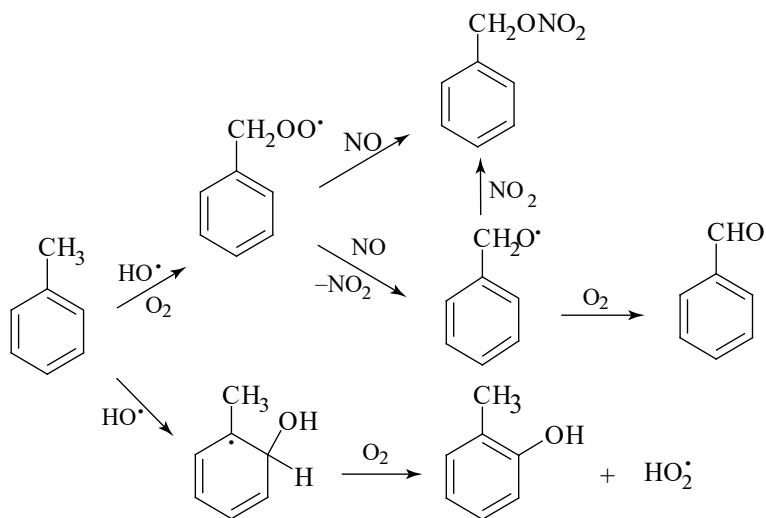


Схема 3.17

Многочисленным превращениям подвергаются кислородсодержащие органические соединения. Приведенная схема показывает фотоокислительный

механизм реакции разложения альдегидов (протекает в присутствии кислорода) (схема 3.18).

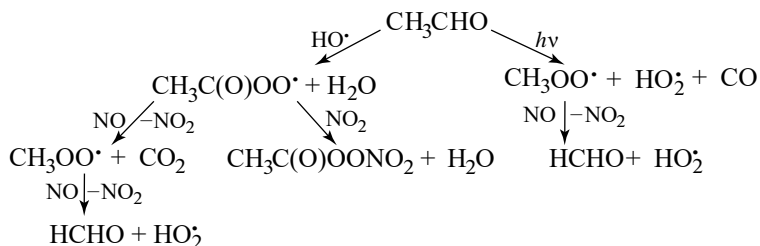


Схема 3.18

3.1.3. Загрязнение атмосферы

Загрязнение атмосферы — результат выбросов загрязняющих веществ из различных источников. Причинно-следственные связи этого явления следует искать в природе земной атмосферы. Загрязнения переносятся по воздуху от источника появления к местам их разрушающего воздействия. При этом в атмосфере они могут претерпевать различные изменения, включая химические превращения одних загрязнителей в другие.

Оценка результатов загрязнения атмосферы включает отрицательное воздействие на отдельные объекты живой природы, ландшафт в целом, на строения и материалы. В более широком смысле в качестве отрицательного воздействия можно рассматривать саму загрязненную атмосферу, климат, а также ряд социальных и экономических условий. С точки зрения общей концепции загрязнение атмосферы включает ряд действий и явлений, *ведущих к ухудшению ее исходного качества.*

Таким образом, *загрязнением атмосферы считается прямое или косвенное введение в нее любого вещества в таком количестве, которое воздействует на качество и состав воздуха, нанося вред людям, живой и неживой природе, экосистемам, строительным материалам, природным ресурсам — всей окружающей среде.* Отсюда следует, что в некоторых случаях загрязнителем является водяной пар. Например, его повышенные выбросы из градилен промышленных и энергетических предприятий могут приводить к ухудшению видимости из-за тумана, образованию наледи на дорогах, повышению коррозионного воздействия атмосферы и др. *Помимо выбросов материальных частиц, загрязнением атмосферы считаются также приводящие к ущербу выбросы энергии: шумы, вибрация, различные виды излучений (радиоактивные, микроволновые, радарные, ультравысоко-частотные и др.).* Один из распространенных подходов к классификации степеней загрязнения атмосферы и возникающих проблем в зависимости от высоты, расстояния и времени представлен в табл. 3.3.

При оценке загрязнения атмосферы важна также оценка периода, в течение которого то или иное загрязняющее вещество сохраняется в ней (табл. 3.4).

Таблица 3.3. Классификация загрязнений атмосферы

| Проблема | Масштаб | | | Компетенция организаций |
|----------------------------|--------------------------------------|------------------------|-------------|-------------------------|
| | По региону | По высоте | По времени | |
| Глобальная | Глобальный | Атмосфера | Десятилетие | Международные |
| Континентальная | Континентальный | Стратосфера | Годы | Международные |
| Государственная | Государственный | Тропосфера | Месяцы | Государственные |
| Промышленного конгломерата | Обширный район | Тропосфера | Недели | Государственные |
| Промышленного конгломерата | Малая зона | Нижний слой тропосферы | Дни | Региональные |
| Города | Городской | До 500–1500 м | Дни | Региональные |
| Локальная | Непосредственное окружение источника | Высота дымовой трубы | Часы | Региональные |

Таблица 3.4. Время пребывания веществ в атмосфере

| Вещество | | Среднее время пребывания в атмосфере |
|---|-------------------------------|--------------------------------------|
| Гелий | He | 10^7 лет |
| Азот | N ₂ | $10^6\text{--}2 \cdot 10^7$ лет |
| Кислород | O ₂ | $5 \cdot 10^3\text{--}10^4$ лет |
| Диоксид углерода | CO ₂ | 5–10 лет |
| Водород | H ₂ | 4–8 лет |
| Метан | CH ₄ | 4–7 лет |
| Оксид азота (I) | N ₂ O | 2,5–4 года |
| Озон | O ₃ | 0,3–2 года |
| Оксид углерода (II) | CO | 0,2–0,5 лет |
| Оксид азота (IV) | NO ₂ | 8–11 сут. |
| Вода | H ₂ O | 10 сут. |
| Сульфат-ион | SO ₄ ^{2–} | 10 сут. |
| Оксид азота (II) | NO | 9 сут. |
| Аммиак | NH ₃ | 5–6 сут. |
| Ион аммония | NH ₄ ⁺ | 6 сут. |
| Нитрат-ион | NO ₃ [–] | 5 сут. |
| Оксид серы (IV) | SO ₂ | 2–4 сут. |
| Сероводород | H ₂ S | 0,5–4 сут. |
| Органические соединения (кроме галогенпроизводных и CH ₄) | | 2 сут. |

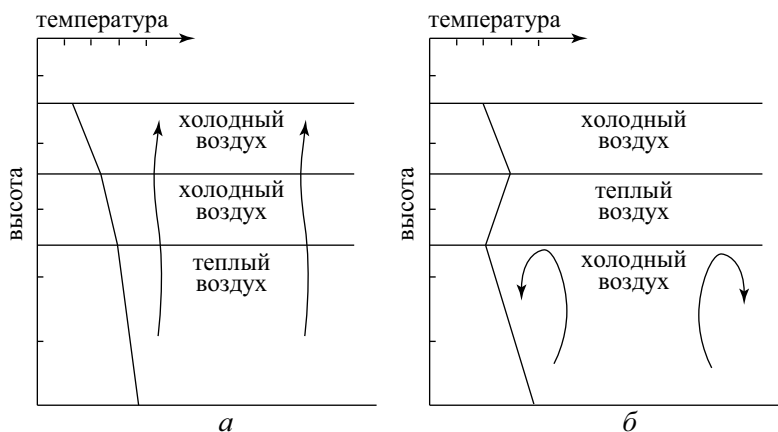


Рис. 3.3. Обычное изменение температуры по высоте (а) и явление температурной инверсии (б)

Различают *первичное загрязнение* (результат выброса из источника собственно загрязняющих веществ) и *вторичное загрязнение* (результат химических превращений веществ в атмосфере). В последнем случае рассматриваются основные химические реакции (окисление и др.), изменение агрегатного состояния (например, превращение некоторых газообразных веществ в мелкодисперсные твердые частицы, которые надолго остаются в верхних слоях атмосферы), фотохимические превращения (например, образование пероксиацилнитратов — компонента фотохимического смога).

Важным аспектом при локальных загрязнениях атмосферы являются погодные условия. Так называемый **эффект температурной инверсии** может привести к повышению концентрации загрязняющих веществ в приземном слое (рис. 3.3).

При обычных условиях температура воздуха на высоте ниже температуры теплого воздуха у поверхности Земли, который, поднимаясь, уносит с собой загрязняющие вещества и рассеивает их на высоте (а). При температурной инверсии слой холодного воздуха над землей перекрыт теплым воздухом. В результате восходящее движение воздуха, уносящее загрязнения, блокируется и последние скапливаются в приземном слое (б). Рельеф местности может усиливать эффект температурной инверсии, препятствуя горизонтальному оттоку загрязнителей (рис. 3.4).

В качестве наиболее опасных и распространенных загрязнителей следует выделить следующие категории.

1. **Взвеси.** Представляют собой крошечные частицы и капли, находящиеся в воздухе во взвешенном состоянии (см. разд. 3.1.1). Природные пылевые выбросы и аэрозоли всегда влияли на среду человеческого обитания. Однако они уравнивались общим круговоротом веществ. Антропогенные факторы в настоящее время приняли такой размах, что природные круговороты не могут их компенсировать. Сейчас в атмосфере взвешено ~20 млн т частиц, из которых $\frac{3}{4}$ приходится



Рис. 3.4. Пример накопления загрязнителей в приземном слое в условиях температурной инверсии (турецкий город Эрзурум)

на выбросы промышленных предприятий. Основным параметр, характеризующий взвешенные частицы, — их размер. Наиболее опасными для легких человека являются взвеси от 0,5 до 5 мкм: более крупные задерживаются в полости носа, более мелкие в дыхательных путях не оседают. Влияет размер частиц и на время их пребывания в атмосфере. Частицы размером 100 мкм при высоте источника выброса 10 м оседут за 40 с, а размером 1 мкм — за 93 ч. Медленное оседание аэрозолей определяет изменение прозрачности воздуха, быстрое их оседание может отрицательно сказаться на зеленом покрове. Следует отметить, что прозрачность — одна из важнейших характеристик атмосферы. Ее снижение существенно влияет на эффективность фотосинтеза. Кроме того, твердые частицы и аэрозоли, попавшие в верхние слои атмосферы, существенно повышают, как указано выше, ее альбедо.

Считается, что взаимодействие пыли и растений способствует оздоровлению окружающей среды, так как растения являются своего рода фильтрами. Это верно для тех случаев, когда осаждающиеся на них аэрозоли не вызывают угнетения и гибели клеток. Это возможно при недолговременном пребывании частиц на растениях, т.е. при периодическом сбрасывании их на землю. Установлено, что под кронами деревьев на поверхность почвы оседает в 5–10 раз больше пыли, чем на открытой местности.

Следует отметить, что взвеси могут быть опасны не только сами по себе, но и как носители других загрязнений, растворенных в них или адсорбировавшихся на поверхности.

Источниками антропогенных твердых взвешенных частиц служат металлургические заводы, теплоэлектроцентрали, стройиндустрия, нефтеперерабатывающие комбинаты. Среди них и среди частиц природного происхождения можно обнаружить опасные для здоровья человека вещества. Так, пыльца некоторых цветущих растений является причи-

ной аллергических недугов у людей. Опасные респираторные заболевания — силикозы — вызывают кремнийсодержащие твердые взвешенные частицы техногенного происхождения. Сидерозы отмечены у людей, связанных с обработкой железных руд или железного лома.

Сильным канцерогеном является асбест (сборное название группы природных гидросиликатов, важнейшим из которых является хризотил $Mg_3[Si_2O_5](OH)_4$), который в виде пыли попадает в воздух промышленных зон. При механическом воздействии материалы на основе гидросиликатов способны расщепляться на гибкие тонкие волокна, которые и являются опасными ингредиентами запыленной атмосферы.

В состав некоторых твердых взвешенных веществ могут входить соединения токсичных металлов — бериллия, висмута, кадмия, никеля, олова, свинца, ртути. Взвеси могут также содержать инсектициды, гербициды, удобрения, поднятые ветром с полей. Производства витаминно-белковых концентратов могут загрязнять тропосферу мощными аллергенами — микробиологическими препаратами.

Частицы воды в атмосфере могут поглощать оксиды азота, серы, способствуя образованию кислотных дождей.

Таким образом, проблема загрязнения атмосферы взвешенными частицами является весьма серьезной.

2. **Углеводороды и другие летучие органические соединения.** Эта группа включает бензин и другие нефтепродукты, растворители для красок, растворы органических чистящих веществ, переходящие в воздух в виде паров. Они проявляют токсичные свойства по отношению к живым организмам, в определенных условиях могут накапливаться в воздухе до пожаро-, взрывоопасных концентраций. Пары фреонов оказывают отрицательное воздействие на процесс образования озона. Помимо этого, углеводороды и прочие органические растворители могут участвовать в образовании других, более токсичных загрязнителей воздуха.
3. **Оксид углерода (II).** CO или угарный газ — бесцветный газ без вкуса и запаха. Время жизни в атмосфере составляет 3–6 мес. CO в атмосфере окисляется до CO₂, хотя скорость этого процесса незначительна. Образуется CO при неполном сгорании содержащего углерод топлива. До 70% глобальных выбросов CO связано с автотранспортом. Высокие концентрации CO могут создаваться и локально, например в кабине транспортного средства. Не выявлено отрицательного воздействия CO на жизнедеятельность высших растений. В отношении человека и животных CO можно считать вдыхаемым ядом, который лишает ткани тела необходимого им кислорода.

Предельно допустимые концентрации CO в атмосфере населенных пунктов, мг/м³: максимальная разовая — 3,0, среднесуточная — 1,0.

4. **Оксиды азота.** Оксид азота (II) NO и оксид азота (IV) NO₂ являются главными загрязнителями воздуха. Оксид азота (II) NO — бесцветный газ. Кислородом воздуха NO окисляется до NO₂. Оксид азота (IV) NO₂ — стабильный газ желтовато-бурого цвета, сильно ухудшающий видимость и в большинстве случаев придающий характерный корич-

невый оттенок воздуху. NO₂, реагируя с атмосферной влагой, образует азотную кислоту. Одной из особенностей оксидов азота является сильное поглощение УФ-излучения в области длин волн 0,3–0,4 мкм. NO₂ обуславливает фотохимическое загрязнение атмосферы вследствие взаимодействия продуктов реакции с другими веществами, присутствующими в загрязненном воздухе: сернистым ангидридом, кислотородом, углеводородами. NO₂ находится в атмосфере в среднем около 8 сут. В выхлопных газах автотранспорта, а также в продуктах сгорания при высоких температурах значительно больше NO, нежели NO₂. Последний образуется при распространении в воздухе сгоревших газов. Превращение NO в NO₂ происходит (учитывая среднюю концентрацию NO в выхлопных газах) в загрязненной атмосфере в миллион раз быстрее, чем в чистом воздухе.

Общая схема превращений соединений азота в атмосфере представлена на рис. 3.5.

Высокие концентрации оксидов азота вызывают появление признаков повреждения у растений. Хотя оксид азота (IV) считается острым раздражителем, однако при тех концентрациях, которые имеются в атмосфере, NO₂ только потенциально можно связать с хроническими заболеваниями.

Предельно допустимые концентрации оксида азота (II) NO в воздухе населенных мест, мг/м³: максимальная разовая — 0,6; среднесуточная — 0,06. Предельно допустимые концентрации NO₂ в атмосфере населенных мест, мг/м³: максимальная разовая — 0,085; среднесуточная — 0,085.

5. **Оксиды серы.** Из оксидов серы в атмосфере присутствуют в основном (IV) SO₂ и (VI) SO₃. Оксид серы (IV) SO₂ — негорючий бесцветный газ с характерным резким запахом, который ощущается в воздухе уже при очень малых концентрациях. При концентрациях выше 3·10⁻⁴% за-

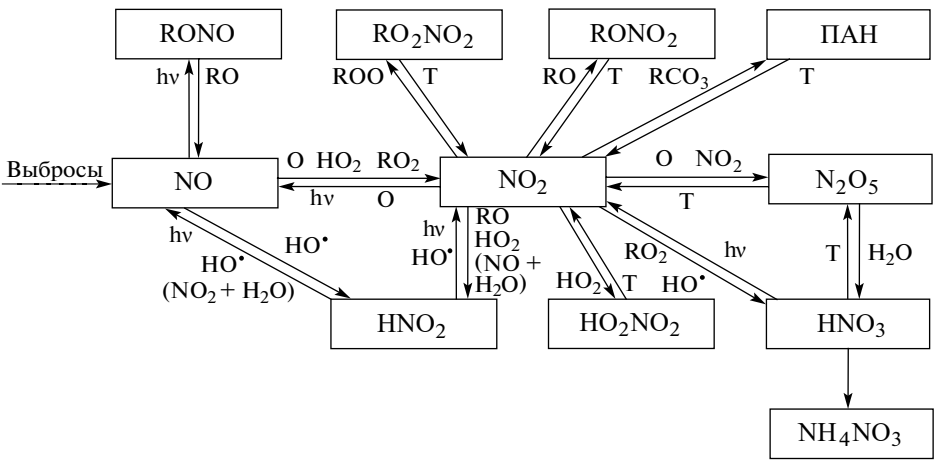


Рис. 3.5. Превращения соединений азота в атмосфере

пах этого газа становится острым, раздражающим. SO_2 хорошо растворяется в воде с образованием сернистой кислоты. При фотохимических и каталитических процессах в атмосфере SO_2 частично превращается в SO_3 или серную кислоту и ее соли. Оксид серы (VI) SO_3 во влажном воздухе образует серную кислоту. SO_3 выделяется при сгорании серы, содержащейся в ископаемом топливе при очистке и выплавке металлов, из выбросов химических производств. Данные по поведению оксидов серы в окружающей среде приведены в разд. 2.2.

Накоплена значительная информация о повреждении растений в результате воздействия SO_2 , который попадает в листья через устьица, окисляется до высокотоксичного соединения — сульфита (SO_2^-), а затем медленно превращается в сульфат (SO_4^{2-}). При низкой концентрации SO_2 в воздухе практически полностью окисляется до сульфата и растения не повреждаются. В случае высокой концентрации и длительного воздействия SO_2 переходит в SO_4^{2-} быстрее, чем SO_3 в SO_4^{2-} , и растения повреждаются. Концентрация достигает токсических уровней только при большой экспозиции.

Физиологическое воздействие SO_2 на животных и человека заключается в поражении верхних дыхательных путей этим едким, раздражающим и удушливым газом.

Предельно допустимые концентрации SO_2 в атмосфере населенных мест, мг/м^3 : максимальная разовая — 0,5; среднесуточная — 0,05.

6. **Свинец и другие металлы.** Чаще всего металлы присутствуют в атмосфере в составе аэрозолей. Однако некоторые из них могут попадать в воздух в виде паров. Прежде всего это относится к свинцу. Использование до недавнего времени его соединений в качестве антидетонационных присадок к топливу (тетраметилсвинец, тетраэтилсвинец) привело к тому, что выхлопы автомобильных двигателей стали серьезным источником загрязнения окружающей среды (и воздуха, в частности) свинцом. Его концентрация в воздухе некоторых крупных городов достигала 5 г/м^3 . Это приводило к тому, что свинец из воздуха адсорбировался растениями, почвой и поверхностными слоями вод. Хотя в настоящее время использование органических соединений свинца в качестве добавок к топливу запрещено и его выбросы в воздух существенно снизились, последствия этого сказываются в повышенном содержании этого металла в почвах и донных отложениях водоемов, испытывавших повышенную транспортную нагрузку. Воздействие свинца на живые организмы подробно рассмотрено в разд. 2.3.1.2.

Другой металл, присутствующий в атмосфере в виде паров, — ртуть. Пары ртути значительно тяжелее воздуха, хорошо сорбируются строительными материалами, в том числе деревом, тканями. Присутствуя в атмосфере в небольших концентрациях, ртуть может и не представлять слишком большой опасности. Однако, попадая из атмосферы в водные объекты, ртуть переходит в высокотоксичную метилированную форму. Это делает проблему загрязнения ртутью, даже при содержании ее в воздухе в пределах значений ПДК, чрезвычай-

чайно серьезной, так как токсичность ртути в метилированной форме увеличивается в 30–100 раз. Пары ртути могут оказывать негативное влияние на многие растения, листья которых покрываются бурыми пятнами, желтеют и затем опадают. Пары ртути могут быть причиной как острых, так и хронических отравлений, при которых поражается центральная нервная система (см. разд. 2.3.1.1).

7. **Озон и другие фотохимические окислители.** Выше указана защитная роль озона, которую он выполняет в верхних слоях атмосферы. В приземном слое озон — опасный высокотоксичный вторичный загрязнитель. Он образуется в результате сложной реакции между оксидами азота с участием солнечной радиации:

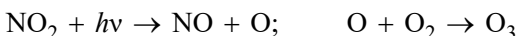


Схема 3.19

Концентрация озона в приземном слое воздуха зависит от интенсивности УФ-излучения. Фоновая концентрация O_3 составляет $2\text{--}4 \cdot 10^{-6}\%$. Высокое содержание этого газа опасно для человека, животных и в еще большей степени для растений. Озон попадает в листья растения через открытые устьица в процессе обычного газообмена между растением и окружающей средой. Наиболее чувствительны к воздействию O_3 формирующиеся и только что сформировавшиеся листья. Общий признак повреждения растений озоном — пятнистость, как правило, указывает на острое воздействие.

Значение концентрации, с которой начинает проявляться вредное воздействие озона на растения (пороговое), составляет $3 \cdot 10^{-6}\%$ при четырехчасовой экспозиции. Вред, наносимый растениям озоном, обычно наблюдается при концентрации $10^{-5}\%$ и менее за период от 1 до 8 ч.

Эффекты от воздействия озона на человека следующие:

- вызывает раздражение органов дыхания, кашель, тяжесть в груди (эти симптомы могут длиться несколько часов и переходить в хроническую фазу);
- способствует развитию астмы и увеличивает количество ее приступов;
- провоцирует возникновение аллергических реакций;
- повреждает ткани бронхов и легких;
- значительно понижает иммунитет;
- провоцирует канцерогенные и мутагенные процессы.

Предельно допустимые концентрации озона в атмосфере населенных мест, мг/м^3 : максимальная разовая — 0,16; среднесуточная — 0,03. Среди сильнотоксичных фотохимических загрязнителей воздуха следует отметить пероксиацилнитраты — вторичные загрязнители, образующиеся в результате взаимодействия углеводов, продуктов их неполного сгорания в двигателях, оксидов азота, озона под воздействием УФ излучения и являющиеся наиболее активным компонентом фотохимического смога (схема 1.1).

Пероксиацилнитраты поражают растения, вызывают раздражение глаз, обострение респираторных заболеваний у человека.

8. **Кислоты, в основном серная и азотная.** Образуются в результате растворения оксидов серы и азота в водных аэрозолях. Присутствуют в виде капель жидкости, создающих кислотные туманы и дожди (разд. 2.2).

Оценивая количества загрязнителей, выброшенных в атмосферу, можно отметить, что ~90% составляют газообразные вещества и ~10% — частицы. В табл. 3.5 приведены основные источники выбросов, их происхождение и примерные количества.

Таблица 3.5

| Тип вещества | Основной источник | Оценка количества, 109 кг/год | | |
|-----------------------------|---|-------------------------------|---------------|--------|
| | | Происхождение | | Сумма |
| | | Природное | Антропогенное | |
| Серо-содержащие | Бактерии — сероводород | 88 | | |
| | Жизнедеятельность морских организмов | 40 | | |
| | Вулканическая деятельность | | | |
| | Сжигание угля — SO ₂ | | 47 | |
| | Сжигание нефти — SO ₂ | | 13 | |
| | Промышленность — SO ₂ | | 7 | |
| Все серосодержащие вещества | | 128 | 67 | 195 |
| Азот-содержащие | Бактерии — аммиак | 860 | | |
| | Бактерии — N ₂ O | 340 | | |
| | Бактерии — NO | 210 | | |
| | Сжигание угля — NO ₂ | | 7,4 | |
| | Нагревательные процессы — NO ₂ | | 4,5 | |
| | Технологическое связывание азота — NH ₃ | | 3,1 | |
| | Транспорт — NO ₂ | | 2,0 | |
| | Прочие процессы сжигания — NO ₂ | | 0,7 | |
| Все азотсодержащие вещества | | 1410 | 17,7 | 1427,7 |
| Оксид углерода (II) | Природные источники | | 180 | |
| | Антропогенные источники | | 180 | 180 |
| Оксид углерода (IV) | Природные источники (жизнедеятельность организмов и вулканическая активность) — всего | 72 000 | | |
| | Антропогенные источники (особенно сжигание ископаемых топлив) | | 14 000 | |
| | Оксид углерода (IV) | 72 000 | 14 000 | 86 000 |

Таблица 3.6. Вклад выбросов основных антропогенных источников в загрязнение атмосферы

| Вид деятельности | Массовая доля в суммарном выбросе всех загрязняющих веществ за год, % |
|--|---|
| Все виды транспорта | 50–60 |
| Производство пара, тепловой и электроэнергии | 10–15 |
| Местное отопление | 10 |
| Промышленные технологии и процессы горения | 15–20 |
| Сжигание отходов | 5 |

В табл. 3.6 представлен вклад различных видов человеческой деятельности в антропогенное загрязнение атмосферы различными химическими соединениями.

3.1.4. Радиационное загрязнение атмосферы

Естественная радиоактивность атмосферы — закономерное явление, обусловленное двумя причинами: наличием в атмосфере радона ^{222}Rn и продуктов его распада, а также воздействием космических излучений на газы земной атмосферы.

Радон ^{222}Rn и его изотопы образуются в земной коре за счет радиоактивного распада урана и тория. Период полураспада радона составляет 3,8 сут и сопровождается α -излучением. Образуясь в грунте, ^{222}Rn через поры почвы проникает в приземный слой атмосферы и концентрируется преимущественно в низинах и на малых высотах. Однако продукты его распада обнаружены и в верхних слоях атмосферы.

Космические излучения, проникающие в земную атмосферу обычно подразделяют на *первичные* и *вторичные*. В состав первичных космических лучей входят преимущественно положительно заряженные частицы (в основном протоны). Они обладают большими энергиями и, проникая в атмосферу, на высоте ~50 км начинают взаимодействовать с ядрами встречных атомов. В слое атмосферы от 50 до 20 км почти вся энергия первичного излучения расходуется и передается вызванному им вторичному излучению. Последнее состоит из мюонов (μ), электронов, позитронов, нейтронов и γ -лучей.

Взаимодействие атомов атмосферы с космическим излучением приводит к образованию радиоизотопов. Это связано с тем, что столкновение активных частиц с компонентами воздуха вызывает ядерные реакции превращения одного вещества в другое. Основными компонентами, обуславливающими радиоактивный фон атмосферы под влиянием космических лучей, являются тритий ^3_1H (период полураспада 12,7 лет) и углерод $^{14}_6\text{C}$

(период полураспада 5568 лет). Тритий образуется за счет взаимодействия атмосферного азота с нейтронами:

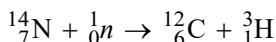


Схема 3.20

Возможно также образование трития за счет взаимодействия азота с протонами высоких энергий.

Сам тритий распадается с образованием гелия и испусканием электронов:

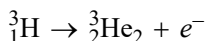


Схема 3.21

Образование углерода ${}^{14}_6\text{C}$ вызвано взаимодействием атмосферного азота с нейтронами. При этом образуется неустойчивый радиоактивный азот (${}^{15}_7\text{N}$), генерирующий ${}^{14}_6\text{C}$, и протон:

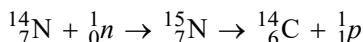


Схема 3.22

Распад ${}^{14}_6\text{C}$ приводит к образованию стабильного азота и генерации β -излучения:

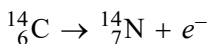


Схема 3.23

Среди других радиоизотопов следует отметить ${}^{39}_{17}\text{Cl}$, образующийся под действием космических излучений на атмосферный аргон (ν — нейтрино):

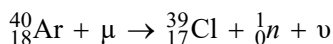


Схема 3.24

${}^{39}_{17}\text{Cl}$ распадается (период полураспада 55 мин) с генерацией электронов и γ -лучей.

Под действием космических лучей образуется также изотоп аргона (период полураспада 110 мин), который затем распадается:

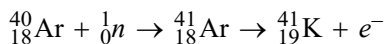


Схема 3.25

При этом также испускаются γ -лучи.

Можно упомянуть образующийся в атмосфере под воздействием космических лучей натрий ${}^{23}_{11}\text{Na}$ (период полураспада 2,6 лет). Его распад сопровождается выделением позитронов и γ -излучения.

Наличие в атмосфере указанных радиоизотопов обусловлено «естественной» радиоактивностью, к которой живые организмы адаптировались

Таблица 3.7. Основные радиоактивные изотопы, обнаруживаемые в атмосфере после ядерного взрыва

| Изотоп | τ 1/2 | Изотоп | τ 1/2 |
|-----------------------|------------|------------------------|------------|
| $^{89}_{38}\text{Sr}$ | 51 сут. | $^{137}_{55}\text{Cs}$ | 28,8 лет |
| $^{90}_{38}\text{Sr}$ | 27,7 лет | $^{140}_{56}\text{Ba}$ | 12,8 сут. |
| $^{95}_{40}\text{Zr}$ | 65 сут. | $^{144}_{58}\text{Ce}$ | 28 сут. |
| $^{131}_{53}\text{I}$ | 8 сут. | | |

в процессе эволюции. Совсем другой характер имеют загрязнители антропогенного характера, в том числе радиоактивные.

Воздействие радиоактивных загрязнителей атмосферы антропогенного происхождения чрезвычайно опасно по своим последствиям. Прежде всего следует указать такой источник потенциальной опасности радиоактивного загрязнения воздушного бассейна, как ядерные взрывы. При них большая часть радионуклидов образуется в результате деления урана-235, урана-238 и плутония-239. Через несколько десятков секунд после взрыва образуется более 100 различных изотопов, двадцать девять из которых вносят наибольший вклад в радиоактивность атмосферы через 1 ч, двадцать — через 2 сут., три — через 100 лет. Основные радиоактивные изотопы, встречающиеся в атмосфере после ядерных взрывов, приведены в табл. 3.7.

Особую опасность для человека и животных представляет $^{90}_{38}\text{Sr}$ не только как долгоживущий радионуклид, но и как аналог кальция, способный заменять его в костях живых организмов.

Во время ядерных взрывов радиоактивные вещества находятся в газообразном состоянии и по мере понижения температуры конденсируются в аэрозольное облако. Наиболее крупные частицы ($r \sim 20$ мкм) достаточно быстро выпадают из атмосферы и оседают на земной поверхности. Мелкие частицы (r от 1 до 10 мкм) попадают не только в верхние слои тропосферы, но и в стратосферу, обуславливая глобальное выпадение радионуклидов в пределах всего полушария, а иногда и всего земного шара. Время пребывания искусственных радиоизотопов в нижней части тропосферы — несколько суток, в верхней части — 20–40 сут. Частицы же, попавшие в стратосферу, могут находиться там до года, обуславливая в атмосфере повышенный радиоактивный фон. Источниками радиоактивного загрязнения атмосферы могут быть не только военные действия, испытания или объекты. Потенциальными загрязнителями являются атомные электростанции. При их работе образуются газообразные отходы, удаляемые из охлаждающей активной зону реакторов воды. Они содержат радиоактивные изотопы криптона, ксенона и азота. Однако их количество невысоко и их вклад в радиоактивное загрязнение атмосферы мал.

Загрязнение может происходить не только в ходе самого производственного процесса, но и вследствие рутинных выбросов радиоактивных материалов, в том числе жидких и твердых, несанкционированных захоронений и транспортировки с нарушением правил безопасности.

Особую опасность загрязнения атмосферы представляют техногенные аварии на объектах, работающих с радиоактивными материалами. Так, на Чернобыльской АЭС взрыв разрушил корпус реактора и привел к выбросу огромного количества радионуклидов в атмосферу. В их числе были цезий-137 и йод-131. Эти элементы способны накапливаться в живых организмах и наносить им непоправимый вред. Всего, по приблизительным оценкам, в результате чернобыльской аварии в атмосферу было выброшено более 180 т радионуклидов.

3.2. Гидросфера

3.2.1. Структура и свойства воды

Гидросферой называют водную оболочку Земли, представляющую собой совокупность океанов, морей и водных объектов суши (реки, озера, водохранилища, болота, подземные воды), включая скопления воды в твердой фазе (снежный покров, ледники). Вопросы влияния деятельности человека на водную среду, в том числе на ее химический состав, весьма актуальны.

Гидросфера служит естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих в атмосферу или литосферу. Это связано с наличием глобального круговорота воды, со способностью воды растворять различные газы, минеральные соли, некоторые органические соединения. Кроме того, любой водоем служит своего рода ямой, куда вместе с потоками воды попадают с суши всевозможные твердые частицы и нерастворимые жидкости. Вода в силу своего широкого использования в промышленности, сельском хозяйстве, в быту подвержена и непосредственному антропогенному загрязнению. Вместе с тем, будучи естественной средой обитания живых организмов (*гидробионтов*), вода находится в динамически равновесном состоянии обмена биогенными веществами с биотой. Присутствие в водной среде загрязняющих веществ, чуждых живой природе, оказывает влияние на процессы жизнедеятельности отдельных организмов и на функционирование всей водной экосистемы. Огромную роль играет вода и во всех живых системах. Практически все химические, физиологические и коллоидные процессы в организме протекают в водных растворах или при обязательном участии воды.

Таким образом, значение воды в биосфере Земли уникально. Это связано с ее строением, физическими и химическими свойствами. Вода — это единственное вещество на Земле, существующее в природе во всех трех агрегатных состояниях: жидком, твердом и газообразном. Круговорот воды показан на рис. 1.8. Под действием солнечного тепла вода испаряется из естественных водоемов и водотоков, а также почвы. Водяной пар, будучи легче воздуха, поднимается в верхние слои атмосферы и конденсируется в мельчайшие капли жидкой воды, образуя облака. Из облаков вода возвращается на земную поверхность в виде атмосферных осадков — дождей и снега. Выпадающая вода поступает непосредственно в водные объекты,

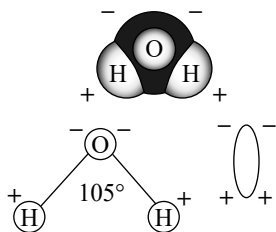


Рис. 3.6. Строение молекулы воды

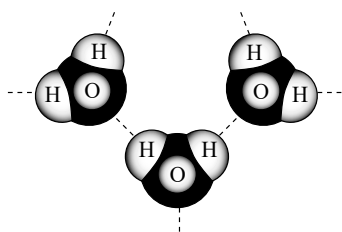


Рис. 3.7. Водородная связь между молекулами воды

а также собирается в верхних слоях почвы, образуя поверхностные и грунтовые воды. Последние, взаимодействуя с минеральными и органическими веществами, частично растворяют их, формируя химический состав природных вод.

Вода (H_2O , молекулярная масса 18) — устойчивое химическое соединение водорода с кислородом. Несмотря на простую химическую формулу, вода — вещество с очень нетривиальными свойствами. Рассмотрение этого вещества на молекулярном уровне показывает целый ряд особенностей его строения. Достаточно высокая степень поляризации связи О–Н (кислород значительно более электроотрицательный элемент, чем водород) и угол между связями, равный 105° , приводят к нескольким особенностям структуры воды. Во-первых, молекула ее является диполем (рис. 3.6). Во-вторых, наличие зарядов на атомах кислорода и водорода приводит к их взаимному притяжению и образованию водородной связи (рис. 3.7). В результате, в жидком (и даже частично в газообразном, где наблюдаются в том числе и димеры) состоянии вода представляет собой сложную и динамически меняющуюся сеть из водных кластеров. Каждый отдельный кластер живет очень небольшое время, однако именно их поведение влияет на структуру и свойства воды.

По шкале Цельсия температура плавления воды (лед) принята за 0°C , а температура кипения — за 100°C . Температура кипения воды является аномальной и в то же время наиболее важной, так как именно поэтому стало возможным существование на Земле воды в жидкой фазе. Если сравнить H_2O с ближайшими химическими аналогами — водородными соединениями халькогенов (H_2S , $M = 34$; H_2Se , $M = 81$; H_2Te , $M = 130$), то сразу бросается в глаза то, что при атмосферном давлении и комнатной температуре они присутствуют в газообразном состоянии. Это объясняется наличием достаточно сильной водородной связи у воды. Вместе с тем существование воды в виде разбавленных растворов обусловлено и высокой температурой кристаллизации, что обеспечивает вымерзание примесей.

Высокая теплоемкость воды способствовала тому, что Мировой океан стал регулятором климата, перераспределяя тепло по поверхности Земли. Наибольшую плотность вода имеет при 4°C (1000 кг/м^3). Плотность льда при 0°C составляет $916,8 \text{ кг/м}^3$, а плотность воды — $999,968 \text{ кг/м}^3$. Такая уникальная зависимость плотности воды от температуры позволяет всей

водной биосфере сохраниться в холодные периоды. При температурах до 4°C плотность льда становится меньше плотности воды и лед всплывает. Поверхностный слой воды легче глубинных слоев, что приводит к образованию льда на поверхности воды. Подобное распределение при возрастании глубины лед — вода с температурой 0°C — вода с температурой 4°C является тепловым барьером, защищающим гидросферу от полного вымерзания и переохлаждения.

Вода вследствие своего строения имеет высокое значение диэлектрической проницаемости. С этим связана способность ее растворять очень многие вещества ионного строения либо имеющие сильнополярные связи. Это позволяет в любой природной системе формировать водный раствор электролита, в котором возможно протекание ряда процессов, не реализуемых в безводной среде. Так, многие вещества вступают с водой в реакцию обменного разложения, называемую гидролизом. При этом изменение физических свойств водных растворов почти линейно зависит от концентрации растворенных в ней солей.

3.2.2. Состав и классификация природных вод

Природные воды представляют собой сложные системы, содержащие растворенные вещества в виде ионов и молекул, минеральные и органические соединения в форме коллоидов, суспензий и эмульсий. Прежде всего различают соленую воду Океана и пресную воду суши. Океан занимает 71% поверхности Земли, его средняя глубина — 4 км, масса воды — $1,5 \cdot 10^{18}$ т. Запасы воды в гидросфере составляют почти $1,5 \cdot 10^9 \text{ км}^3$, при этом запасы соленой воды колоссальны, а пресной — очень малы и составляют лишь около 3% общего объема вод. Кроме того, значительная часть пресной воды практически недоступна — это воды ледников и основной части подземных вод. В настоящее время объем пригодных для использования пресных вод составляет около 0,3% общего запаса гидросферы (примерно $4 \cdot 10^6 \text{ км}^3$).

Существует много различий между химизмом континентальных поверхностных вод и морской водой. В частности, морская вода обладает гораздо большими концентрациями ионов натрия и хлора (Na^+ и Cl^-) (табл. 3.8) в отличие от континентальных вод с преобладанием бикарбоната кальция. Морская вода является настолько концентрированным химическим раствором, что смешивание только 1% (по объему) морской воды с речной водой среднего состава дает раствор, где отношение между большинством ионов практически такое же, как в морской воде.

В химии морской воды преобладают семь основных ионов, но в ней присутствуют также все остальные элементы, хотя и находящиеся часто в крайне низких концентрациях. Биологические процессы и человеческая деятельность оказывают небольшое влияние на содержание основных ионов в морской воде, поскольку последняя является огромным резервуаром и основные ионы имеют большие времена пребывания в гидросфере. Вместе с тем сложные процессы круговорота и включение в биологические си-

Таблица 3.8. Средний ионный состав морской и пример состава пресной воды, мг/л

| Ионы и нерастворимые вещества | Океан | Пресные воды |
|-------------------------------|--------|---|
| Na^+ | 10 500 | 6,5 |
| Mg^{2+} | 1350 | 8,1 |
| Ca^{2+} | 400 | 36 |
| K^+ | 380 | 1,2 |
| Cl^- | 19 000 | 13 |
| SO_4^- | 2700 | 22 |
| HCO_3^{2-} | 142 | 119 |
| Br^- | 65 | — |
| NO_3^- | — | 0,1 |
| Нерастворимые вещества | 34 | 123 (SiO_2 , CaCO_3 , Fe_2O_3 и др.) |

стемы определяют поведение растворенных следовых элементов в морской воде.

Состав речных и озерных вод зависит от ряда особенностей, к которым относятся скорость течения, геологические особенности местности, климатические и погодные условия, интенсивность воздействия на ионный и газовый состав биологических процессов и хозяйственной деятельности человека. Состав артезианских вод зависит от зональности — от пресных гидрокарбонатных в верхней части до высокоминерализованных хлоридных в глубоких частях бассейна.

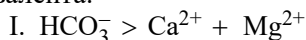
Существует несколько различных классификаций вод. Классификации природных вод по химическому составу основываются на самых различных признаках: минерализации, концентрации преобладающего компонента или их групп, соотношении между концентрациями разных ионов, наличии повышенных концентраций каких-либо специфических компонентов газового (CO_2 , H_2S , CH_4 и др.) или минерального состава. Известны попытки классифицировать природные воды в соответствии с общими условиями, в которых формируется их химический состав, а также по гидрохимическому режиму водных объектов.

К наиболее известным относятся классификации С. А. Щукарева, Н. И. Толстихина, В. А. Сулина, О. А. Алекина. Последняя наиболее часто применяется для поверхностных вод. В этом подходе сочетается принцип классификации химического состава воды по преобладающим ионам с учетом количественного соотношения между ними.

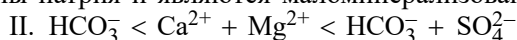
Исходя из этого по преобладающему аниону природные воды делятся на три класса:

- 1) гидрокарбонатные и карбонатные (большинство маломинерализованных вод рек, озер, водохранилищ и некоторые подземные воды);
- 2) сульфатные (промежуточные между гидрокарбонатными и хлоридными водами, генетически связаны с различными осадочными породами);
- 3) хлоридные (высокоминерализованные воды океана, морей, соленых озер, подземные воды закрытых структур и т. д.).

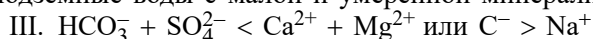
Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую. Каждая группа, в свою очередь, подразделяется на четыре типа вод, определяемых соотношением между содержанием ионов в процентах в пересчете на количество вещества эквивалента.



Воды I типа образуются в процессе химического выщелачивания изверженных пород или при обменных процессах ионов кальция и магния на ионы натрия и являются маломинерализованными.



Воды II типа смешанные. К ним относятся воды большинства озер, рек и подземные воды с малой и умеренной минерализацией.



Воды III типа метаморфизированные. Они включают часть сильноминерализованных природных вод или вод, подвергшихся катионному обмену ионов натрия на ионы кальция и магния. К этому типу относятся воды морей, океанов, морских лиманов, реликтовых водоемов.



К последнему типу относятся кислые воды — болотные, шахтные, вулканические или воды, сильно загрязненные промышленными стоками.

Выделяют несколько классификаций природных вод по степени **минерализации** (см. разд. 3.2.4). По О. А. Алекину, предложено следующее деление природных вод по минерализации (в качестве единиц измерения используется промилле (‰) или тысячная доля):

- 1) рассолы (соленость >50 ‰);
- 2) морские (соленость 25–30 ‰);
- 3) солоноватые (соленость 1–25 ‰);
- 4) пресные (соленость до 1 ‰).

В разд. 3.2.4, табл. 3.11, представлена классификация природных вод, применяемая для систем водоснабжения.

Как указано выше, природные воды представляют собой сложные многофазные гетерогенные системы открытого типа, содержащие растворенные вещества в виде ионов и молекул, минеральные и органические соединения, обменивающиеся веществами и энергией с сопредельными средами (водными объектами, атмосферой, донными отложениями) и с биологической составляющей. Схематически водоем или элемент природной водной среды можно рассматривать как своего рода химический реактор проточного типа (рис. 3.8).

В воде растворены газы, входящие в состав атмосферы, а также вещества, образующиеся в результате жизнедеятельности водных организмов (биоты) и протекания процессов химического взаимодействия в самой водной среде. Формирование состава природных вод происходит в результате взаимодействия воды с окружающей средой — горными породами, почвой, атмосферой. При этом протекает целый набор процессов: растворение, химическое взаимодействие веществ с водой и водными растворами, биохимические реакции, коллоидно-химические взаимодействия.

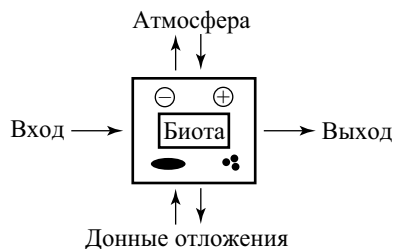


Рис. 3.8. Схема водоема как элемента природной водной среды

Действие каждого из этих процессов определяется такими условиями взаимодействия веществ с водой, как температура, давление, геохимические особенности среды. На формирование состава поверхностных, подземных и атмосферных вод заметно влияет усиливающаяся практическая деятельность человека.

Химические компоненты природных вод условно делят на пять групп (О. А. Алекин): главные ионы, растворенные газы, биогенные вещества, органические вещества, микроэлементы.

Главные ионы. В природных водах установлено присутствие более 70 химических элементов. *Наиболее распространенные анионы:* HCO^- , SO_4^{2-} , Cl^- , CO_3^{2-} и *катионы:* Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Содержание главных ионов в пресных водах составляет 90–95% общего солесодержания.

В природных водах постоянно присутствуют ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , которые обуславливают общую жесткость воды. Основным источником их поступления в воду — растворение пород, содержащих известняки, доломит, гипс, сложные алюмосиликаты. Ионы Ca^{2+} характерны для мало- и среднеминерализованных вод. При повышении солесодержания до 1 г/л концентрация ионов Mg^{2+} увеличивается. В минерализованных водах они становятся преобладающими, что связано с лучшей растворимостью в воде солей магния.

Ионы Na^+ и K^+ встречаются почти во всех природных водах. Соли натрия, присутствующие в водяном паре, обуславливают пенистый переброс солей. Последнее делает нежелательным их присутствие в воде, идущей для питания паровых котлов среднего и высокого давления.

Соединения железа (II) содержатся только в подземных водах. Они поступают в воду при растворении железосодержащих пород под действием кислот (угольной, гуминовых и др.).

Концентрация соединений железа (III) в поверхностных водах незначительна вследствие полного гидролиза солей. Органическая форма содержания железа в воде — сложные комплексы с гуминовыми кислотами, имеющие коричнево-бурую окраску. При концентрации ионов железа более 0,3 мг/л у воды появляется железистый привкус, а в трубопроводах возможно развитие железобактерий. Ионы железа наряду с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} обуславливают жесткость.

Гидрокарбонат-ион часто преобладает в пресных водах. Наличие его в природных водах связано с растворением карбонатных пород под действием диоксида углерода. Ион HCO^- устойчив в природных водах в интервале значений pH 4,2–12. Вместе с ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} он обуславливает

карбонатную жесткость воды. Для большинства природных вод содержание гидрокарбонат-иона характеризует их общую щелочность. Ионы SO_4^{2-} поступают в природные воды в процессе растворения гипсовых пород, мирабилита, окисления сульфидов, серы и органических серосодержащих веществ. Следует отметить, что содержание сульфат-иона нормируется в питьевой воде. Это связано с воздействием на живые организмы. Так, при концентрации более 500 мг/л у человека может проявляться расстройство деятельности желудочно-кишечного тракта. Содержание сульфат-ионов может быть достаточно высоким в водах атмосферных осадков вследствие загрязнения воздуха промышленными выбросами.

Хлориды по общему содержанию в природных водах занимают первое место среди анионов. Содержание их колеблется от десятых долей до тысячи мг/л и более. В пресных водах их концентрация обычно невелика. Они появляются в природных водах при растворении горных пород, содержащих хлориды, выбрасываются в большом количестве при извержении вулканов. Хлориды — постоянный компонент бытовых сточных вод и стоков некоторых производств. При концентрации хлорид-иона выше 300 мг/л у воды появляется солоноватый привкус. Кроме того, хлориды усиливают коррозию железа в воде. Повышение концентрации хлоридов в воде может быть косвенным показателем загрязнения водоема сточными водами.

Растворенные газы. *Кислород.* Содержание кислорода в поверхностных водоемах определяется поступлением его из воздуха. Оно зависит также от времени года, глубины водоема, условий реаэрации, жизнедеятельности водных макро- и микроорганизмов. Снижение концентрации растворенного кислорода может указывать на загрязнение водоема органическими соединениями. В придонных слоях кислорода меньше, так как он потребляется в процессе окисления донных отложений.

Максимум содержания растворенного кислорода наблюдается летом в период интенсивной фотосинтетической деятельности растительных организмов. В зимний период содержание кислорода в воде резко уменьшается из-за трудности реаэрации и в связи с поступлением практически только подземных вод, почти не содержащих кислорода. Растворенный в воде кислород придает ей освежающий вкус. Благодаря высокой химической активности кислород усиливает коррозию металлов.

Диоксид углерода. Находится в воде как в растворенном виде, так и в форме угольной кислоты. Суммарное содержание $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{CO}_3$, которое определяется при анализе воды, объединяется понятием «свободная угольная кислота». Основным источником диоксида углерода в поверхностных водах являются биохимические процессы распада органических веществ. Кроме того, он попадает в поверхностные водоемы с подземными водами, поглощается водой из воздуха. Большое количество диоксида углерода содержится в воде Мирового океана, оно в 60 раз превышает его количество в атмосфере. Диоксид углерода необходим для обеспечения жизнедеятельности водных растительных организмов. Режим изменения содержания диоксида углерода в воде является противоположным аналогичному процессу для кислорода. В поверхностных водах содержание диоксида углеро-

да обычно составляет 0,5–2, максимум 20–30 мг/л. В подземных водах его концентрация выше (50 мг/л и более).

Сероводород. В водах, не содержащих растворенного кислорода, создаются условия для появления сероводорода. Он образуется в результате растворения сульфидных минералов под действием угольной кислоты, при биохимическом разложении серосодержащих органических соединений в отсутствие кислорода, например в донных отложениях. Так как сероводород является токсичным соединением и придает воде неприятный запах, который обнаруживается уже при концентрации его в воде более 0,3 мг/л, наличие H_2S в питьевой воде не допускается. Кроме того, сероводород вызывает коррозию железа и способствует развитию серобактерий. Кроме растворенного сероводорода в воде могут находиться сульфид- S^{2-} и гидросульфид-ионы HS^- , так как раствор сероводорода проявляет свойства слабой кислоты. При pH 5–9 в воде присутствует сероводород в равновесии с гидросульфид-ионом. При pH < 5 в воде находится только сероводород, а сульфид-ионы появляются в щелочной среде (pH > 9).

Биогенные вещества. К этой группе относят соединения, необходимые для жизнедеятельности водных организмов и образующиеся ими в процессе обмена веществ. Хотя формально их можно отнести к другим группам компонентов природных вод, их важность в процессах жизнедеятельности заставляет выделить эти соединения в отдельный ряд. Это в первую очередь *минеральные и органические соединения азота*. Органические формы азота представлены белками и продуктами их распада. Неорганические соединения азота (NH^+ , NO^- , NO^-) могут образовываться при разложении азотсодержащих органических соединений или же поступают в поверхностные воды с атмосферными осадками, при вымывании удобрений из почвы (аммонийный азот, нитраты).

Содержание и преобладание различных форм азота зависят от условий поступления азотсодержащих соединений в воду, режима водоема. В паводковый период наблюдается увеличение концентрации органических форм азота вследствие смыва органических остатков с поверхности почвы, летом растворимые соединения азота потребляются водными организмами и содержание их в воде снижается. Нитриты (NO^- являются промежуточной формой окисления аммонийного азота в нитраты (NO^-). Их содержание в природных водах обычно невелико. Концентрация нитратов в чистых водоемах также оценивается сотыми, десятими долями мг/л, но иногда, например при смыве удобрений, может достигать 10 мг/л и более. Аммонийные соединения обычно содержатся в воде в малых количествах (сотые, десятые доли мг/л).

Преобладание той или иной формы содержания неорганического азота может быть использовано для определения времени, прошедшего с момента загрязнения водоема органическими соединениями. При свежем загрязнении в воде содержится преимущественно аммонийный азот, а присутствие нитратов указывает на то, что процессы разложения органических примесей заканчиваются. Наличие соединений азота в воде, используемой для промышленного водоснабжения, нежелательно, так как они способствуют развитию микроорганизмов в трубах, бассейнах.

Важным биогенным элементом является *фосфор*. Концентрация соединений фосфора в чистых водоемах незначительна (тысячные, сотые доли мг/л). Это минеральные формы содержания фосфора (ди- и гидрофосфаты H_2PO^- и HPO_4^{2-}) и органические соединения. Увеличение концентрации фосфатов до нескольких миллиграммов в литре воды способствует массовому развитию микроорганизмов в трубопроводах распределительной сети и водорослей в водоемах.

Соединения кремния встречаются в природных водах в форме различных минеральных и органических соединений. Это кремниевая кислота, ее соли (гидросиликаты и силикаты), а также частицы различных алюмосиликатов в коллоидном и взвешенном состоянии, органические соединения кремния. Концентрация кремния в природных водах обычно не превышает нескольких миллиграммов в литре, но в водах северных рек она выше и может достигать десятков мг/л. Соединения кремния вызывают образование на стенках теплообменной аппаратуры трудноустраняемой накипи, имеющей малую теплопроводность.

Органические вещества. Основную часть органического вещества природных вод составляют *гумусовые соединения*, которые образуются при разложении растительных остатков. Водный гумус содержит в основном лигнинно-протеиновые соединения. В состав его входят также углеводы, жиры и воск. Почвенный гумус включает нерастворимый гумин, перегнойные кислоты и другие продукты распада сложных органических веществ. Перегнойные (гумусовые) кислоты делятся на *гуминовые* (гуминовая и ульминовая) и *фульвокислоты* (креновая и апокреновая). Гуминовые кислоты — высокомолекулярные соединения, продукты конденсации ароматических соединений типа фенола с аминокислотами и протеинами (см. разд. 3.3). В зависимости от размера молекул гуминовые соединения могут образовывать в воде истинные, коллоидные растворы и взвеси. Гуминовые кислоты способны, вследствие межмолекулярных взаимодействий, образовывать агрегаты молекул — мицеллы. Фульвокислоты — высокомолекулярные соединения типа оксикарбоновых кислот, содержащие азот, с меньшим количеством углеродных атомов, чем гуминовые. Кислотные свойства у них выражены достаточно сильно. Концентрация органических веществ (водного гумуса) может достигать 50 мг/л и выше. Гуминовые кислоты составляют незначительную часть водного гумуса, основная часть его представлена фульвокислотами.

Количество органических веществ в воде характеризуется величиной окисляемости, т. е. количеством кислорода, расходуемого на окисление примесей сильными окислителями (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). В чистых водах окисляемость составляет от 1 до 4 мг O_2 /л. Окисляемость выше 10 мг O_2 /л может указывать на загрязнение водоема сточными водами. Однако воды северных областей, содержащие большое количество гумусовых веществ, имеют повышенную окисляемость, но безопасны в санитарном отношении.

Микроэлементы. Элементы, содержание которых в воде составляет менее 1 мг/л, относятся к группе микроэлементов. Микроэлементы в природных водах могут находиться в виде ионов, молекул, коллоидных ча-

стиц, взвеси, входить в состав минеральных и органических комплексов. О. А. Алекин выделяет следующие группы микроэлементов:

- 1) типичные катионы (Li^+ , Rb^+ , Cs^+ , Ba^{2+} , Sr^{2+} и др.);
- 2) ионы тяжелых металлов (Cu^{2+} , Ag^+ , Ni^{2+} , Cd^{2+} и др.);
- 3) амфотерные комплексообразователи (Cr, Mo, V и др.);
- 4) типичные анионы (I^- , F^- , Br^- и др.);
- 5) радиоактивные элементы.

Важное гигиеническое значение имеют соединения иода и фтора. Соединения иода содержатся в поверхностных водах в количестве нескольких тысячных долей мг/л. Концентрация иода в морских водах исчисляется сотыми долями мг/л. При недостаточном содержании иода в питьевой воде наблюдается нарушение деятельности щитовидной железы (эндемический зоб). При содержании иода от 0,0001 до 0,001 мг/л заболевание наблюдается у 15–30 человек из тысячи, а при концентрации иода от 0,0014 до 0,01 мг/л — лишь у одного из тысячи. В воде иод содержится обычно в форме иодид-иона.

Фтор в природных водах встречается в форме фторид-иона. Его содержание изменяется от 10 долей до десяти мг/л и более. Концентрация фтора в природных водах России составляет от 0,01 до 12 мг/л. Соединения фтора активно участвуют в процессах минерализации костной ткани и зубов. При недостаточном содержании фтора в питьевой воде наблюдается кариес зубов, а при избытке развивается заболевание зубов — флюороз (пятнистая эмаль). Воды с повышенным содержанием фтора встречаются значительно реже, чем воды с малыми концентрациями.

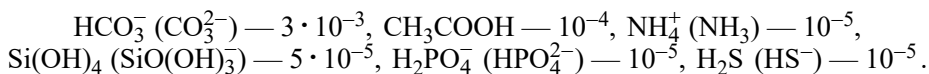
Природные воды содержат ионы и других микроэлементов, которые могут быть естественными компонентами природных вод или появляться в водоемах в результате практической деятельности людей.

Как показано выше, ионы металлов (например, медь, железо и др.) являются непременными компонентами природных вод. В зависимости от условий (рН среды, наличие лигандов и др.) они присутствуют в водоеме в разных степенях окисления и входят в состав разнообразных неорганических и металлоорганических веществ. Соединения могут быть представлены в виде истинных растворов, коллоидных систем или входить в состав взвесей. Растворенные формы металлов, в свою очередь, весьма разнообразны и зависят от процессов гидролиза, образования полиядерных гидроксокомплексов и комплексообразования с различными лигандами. Соответственно биологическое действие металлов в значительной степени зависит от форм существования их в водной экосистеме. Это связано с целым рядом факторов: увеличением суммарной концентрации ионов металла за счет перехода в раствор из донных отложений, различием мембранной проницаемости комплексных и гидратированных ионов, изменением токсичности металла в процессе комплексообразования. Поэтому концентрация металлов в природных водах, а следовательно, их реакционная способность и биологическая активность зависят не только от валового содержания, но и от доли свободных и связанных форм металла.

Одной из основных характеристик природной воды, связанной с формами существования металлов, является ее комплексообразующая способ-

ность. Ее количественным выражением служит максимальная концентрация форм ионов металла (в г-ион/л) в природной воде в виде комплексных соединений. При таком определении комплексообразующая способность различается для разных металлов и зависит от присутствия в воде конкурентных ионов, образующих комплексы с природными лигандами.

Комплексообразующая способность зависит как от природы и концентрации присутствующих в воде лигандов, так и от pH среды. Помимо карбонатной системы pH природных вод формируется кислотно-основными равновесиями с участием других кислот и оснований. Средние концентрации низкомолекулярных лигандов в пресноводных водоемах следующие (моль/л):



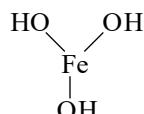
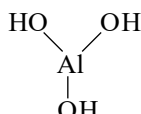
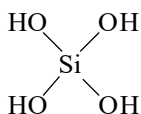
В воде могут присутствовать органические лиганды, такие как этилендиамин, пиридин, аминокислоты, серосодержащие соединения, карбоновые кислоты.

Основными природными лигандами являются фульвокислоты. Вследствие наличия в составе фульвокислот фенольных и карбоксильных групп эти вещества образуют с ионами многих металлов прочные хелатные комплексы. В области pH 5–9 фульвокислоты находятся в растворе в виде ассоциатов из нескольких мономерных звеньев, относительная молекулярная масса каждого из которых составляет до 300. С ростом pH значение относительной молекулярной массы фульвокислот увеличивается, достигая нескольких тысяч единиц. Комплексообразование металлов с гумусовыми соединениями возможно по двум типам: салицилатному (а) или фталатному (б) (рис. 3.9).

В связывании металлов могут принимать участие также входящие в состав гумусовых соединений аминогруппы. Образование комплексов металлов с фульвокислотами в присутствии нерастворимых гидроксидов металлов приводит к экстремальной зависимости содержания комплексной формы от pH: с ростом pH кроме возрастания степени депротонирования фульвокислот (увеличения числа функциональных комплексообразующих групп) уменьшается концентрация акваформы металла, находящейся в равновесии с гидроксидом.

Кроме фульвокислот природными лигандами служат азотсодержащие белковые вещества, имеющие, как правило, относительную молекулярную массу $\leq 10\,000$.

Наряду с гомогенными комплексообразователями в природных водах присутствуют различные лигандные группы, находящиеся на поверхности твердых частиц, и биоты (поверхностные лиганды). Минеральные частицы содержат гидроксильные лигандные группы:



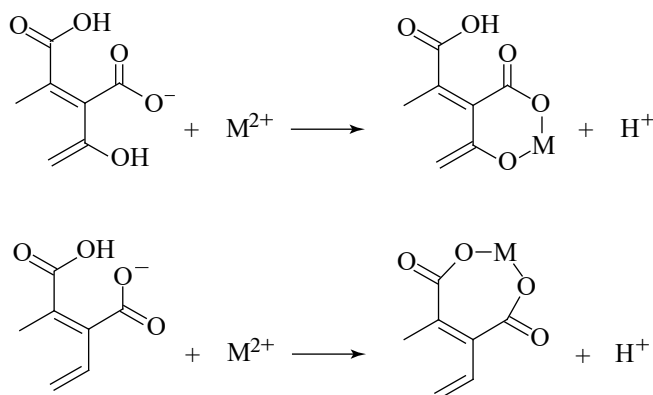


Рис. 3.9. Структуры комплексов ионов металлов с гумусовыми соединениями

Функциональные лигандные группы, способные связывать ионы металлов, присутствуют и на поверхности нерастворимого гумуса, детрита, клеток микроорганизмов: $\equiv R-OH$, $\equiv R-COOH$.

3.2.3. Основные загрязнители гидросферы

Антропогенное воздействие на гидросферу весьма многообразно. Значительное влияние на водные экосистемы оказывает вмешательство человека в гидродинамический режим водообмена и процесс переноса масс воды. Кроме того, присутствие разнообразных ксенобиотиков и нарушение гидрохимических балансов как результат деятельности человека сильно влияют на жизнедеятельность отдельных организмов и функционирование всех водных экосистем.

К основным загрязнителям водоемов относятся нефтепродукты, соли тяжелых металлов, неорганические кислоты, хлорорганические соединения, синтетические поверхностно-активные вещества, фенолы и ряд других. В значительной степени эти поллютанты уже рассмотрены в разделах 2.2, 2.3. Поэтому здесь рассмотрим явление, достаточно специфическое именно для водных систем и связанное как с воздействием антропогенных загрязнителей, так и с нарушением балансов гидрохимических процессов. Это процесс антропогенного эвтрофирования (или эвтрофикации) водоемов.

Эвтрофикацией называется естественный процесс, характерный для всего геологического прошлого планеты, который обычно протекает очень медленно и постепенно. Однако в последние десятилетия, в связи с возросшим антропогенным воздействием, скорость его развития резко возросла. Суть эвтрофикации заключается в повышении уровня первичной продукции вод благодаря увеличению в них концентрации биогенных элементов, главным образом азота и фосфора. При незначительном содержании в воде указанных биогенов преимущественно развиваются бентосные растения

(связанные с донной поверхностью и соответственно получающие азот, фосфор и др. через корневую систему). Вода в таких водоемах достаточно прозрачная, как следствие в ней много кислорода, отмечается большое разнообразие рыб и моллюсков. Подобное состояние водоемов называется *олиготрофным*. Когда содержание в воде фосфора, азота и некоторых других элементов, например калия, превышает критический уровень, ускоряются жизненные процессы водных растительных организмов, существующих в толще воды. При этом преимущественно развивается фитопланктон и как следствие уменьшается прозрачность, что приводит к сокращению фотосинтеза и содержанию кислорода. Интенсивное развитие растений приводит к накоплению органического вещества, которое вследствие неполной минерализации накапливается в водоеме. Переход водоемов от олиготрофного состояния через *мезотрофное* (умеренное содержание в воде органических и биогенных минеральных веществ) к *эвтрофному* (воды богаты азотом и фосфором, уменьшается содержание кислорода в глубинных слоях во время фаз застоя) связан с накоплением в них донных отложений и возрастанием концентрации биогенных элементов.

Антропогенное эвтрофирование весьма отрицательно влияет на пресноводные экосистемы, приводя к перестройке структуры трофических связей гидробионтов, резкому возрастанию биомассы фитопланктона (рис. 3.10). Из-за массового размножения синезеленых водорослей (выделяющих опасные не только для гидробионтов, но и для человека токсины, например микроцистины, представленные на рис. 1.21), вызывающих «цветение» воды, ухудшаются ее качество и условия жизни гидробионтов. Возрастание массы фитопланктона сопровождается уменьшением разнообразия видов, что приводит к невосполнимой утрате генофонда, уменьшению способности экосистем к гомеостазу и саморегуляции. Следует отметить, что повышение до определенного уровня первичной продукции при эвтрофикации первоначально создает основу для развития более богатой кормовой базы рыб и других гидробионтов и способствует увеличению их численности. Однако затем качество воды может ухудшиться: возникает ее «цветение», зарастает прибрежная зона, уменьшаются прозрачность и содержание кислорода. Высокая степень эвтрофирования приводит к заморам рыб и других гидробионтов. Перенасыщение воды органическими соединениями стимулирует развитие сапрофитных бактерий (в том числе особо опасных болезнетворных), водных грибов, резко обостряя эпидемиологическую обстановку на водных объектах.

Основным эвтрофирующим элементом для морских водоемов служит азот, для пресноводных — фосфор (иногда азот, калий) (см. разд. 1.3.2).

Поступление биогенных элементов, особенно в континентальные водоемы, происходит в результате смыывания с полей удобрений, а также с промышленными и коммунальными стоками. Биогенные элементы поступают и с атмосферными осадками, из почв (в результате их эрозии, распашки, сведения лесов) и т. д. Таким образом, накопление биогенов в водоемах — результат нарушения баланса поступления и выхода биогенов из водной системы. Особенно ярко это проявляется для фосфора. В случае этого элемента газовой фазы для всего природного набора превращений (в отличие,

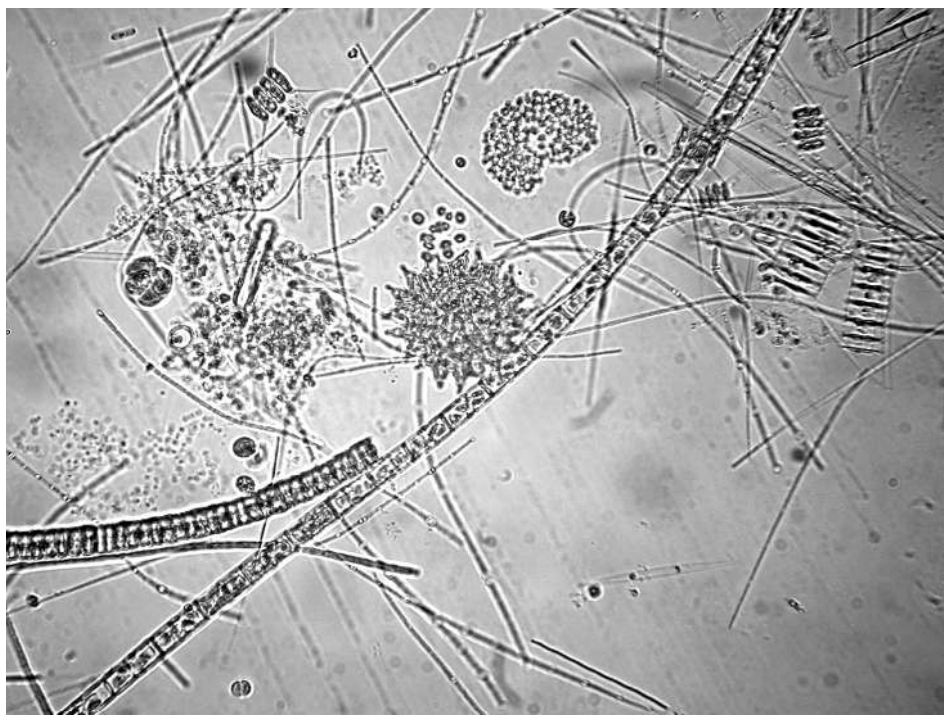


Рис. 3.10. Вода в сильно эвтрофицированном водоеме

например, от азота) и свободного перераспределения в экосистеме нет. Попадая в закрытые водоемы, фосфор насыщает и пересыщает систему. Фосфор и другие минеральные биогены циркулируют в системе лишь в том случае, если содержащие их отходы жизнедеятельности откладываются в местах поглощения данного элемента. В естественных экосистемах подобное равновесие соблюдается. Это касается как органической, так и чисто минеральной форм фосфора. Деятельность человека приводит к нарушению естественного цикла фосфора. Она осуществляет разделение мест потребления и утилизации биогена, в частности фосфора. Урожай вместе с биогенами, извлеченными из почвы, перевозится на большие расстояния к потребителям. Продукты жизнедеятельности человека, содержащие фосфор, сбрасываются в водоемы и, пересыщая их этим элементом, вызывают эвтрофикацию.

Угроза антропогенного эвтрофирования водоемов стала осознаваться только во второй половине прошлого столетия. Для водоемов, особенно озерных экосистем, избыточное поступление биогенных веществ не менее опасно, чем токсическое загрязнение. Эвтрофикация — яркий пример, когда нетоксичные соединения могут оказывать отрицательное воздействие на живые сообщества.

При избытке органического вещества в воде образуются устойчивые органоминеральные комплексы с тяжелыми металлами, в некоторых случаях

более токсичные, чем сами металлы. На окисление огромного количества новообразованного органического вещества расходуется значительная часть растворенного в воде кислорода — возникает кислородный дефицит, что крайне отрицательно воздействует на ценные породы рыб и их кормовую базу — зообентос. Кроме того, дефицит кислорода приводит к тому, что из донных отложений в воду более активно выделяется ряд веществ, что в свою очередь интенсифицирует процесс эвтрофирования. Таким образом, начиная с какого-то момента, эвтрофирование, получая внутриводоемное ускорение, становится необратимым, вызывая деградацию озерных систем и водохранилищ.

3.2.4. Основные показатели качества воды

Одной из центральных проблем экологии человека и охраны окружающей среды является обеспечение ресурса питьевой воды. Выбор и оценка качества источника водоснабжения базируются на результатах изучения его санитарного состояния. При этом исследуются возможные источники загрязнения водоема, проводится химический и бактериологический анализ воды, указываются мероприятия, направленные на предотвращение загрязнения водоема, рассматриваются предполагаемые методы очистки воды и дается их технико-экономическое обоснование.

Качество воды обуславливается совокупностью растворенных в ней минеральных и органических веществ, газов, коллоидов, взвешенных веществ и наличием микроорганизмов. Требования к качеству воды для хозяйственно-бытового водоснабжения предписываются государственными и международными стандартами. Для ГОСТа характерным является комплексный подход к оценке качества воды. На основе санитарно-микробиологических, санитарно-токсикологических и клинико-статистических данных установлены предельно допустимые концентрации химических соединений, уточнен уровень отдельных показателей качества воды.

Показатели качества питьевой воды классифицируются по трем группам:

- 1) органолептические;
- 2) токсичные химические соединения;
- 3) бактериологические.

Питьевая вода — вода, в которой бактериологические, органолептические показатели и показатели токсичных химических веществ находятся в пределах норм питьевого водоснабжения (отсутствие запаха, вкуса, цвета, минерализация не более 1000 мг/л, жесткость не должна превышать 7,0 ммоль/л, pH в пределах 6,5–9,5, концентрация нитрат-иона — не более 45–50 мг/л, коли-индекс¹ — не более 3, коли-титр — не менее 300).

¹ Коли-индекс, коли-титр — количественные показатели фекального загрязнения воды, пищевых продуктов, почвы и других объектов окружающей среды, основанные на исследовании содержания в них кишечной палочки.

Определение органолептических показателей не ограничивается только интенсивностью их воздействия на органы чувств. Для ряда соединений указаны их предельно допустимые концентрации в воде, превышение которых ухудшает органолептические свойства воды.

Оценка качества воды начинается с характеристики физических показателей (цвет, вкус, запах, температура, прозрачность, содержание взвешенных веществ).

Грубодиспергированные примеси (частицы диаметром более 100 нм) обуславливают **мутность** воды. Она может вызываться присутствием таких неорганических частиц, как песок и глина, некоторых органических компонентов, например продуктов распада растительных и животных организмов. Качественное определение проводят описательно: слабая опалесценция, опалесценция, слабая, заметная и сильная муть. В соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды мутность не должна превышать 1,5 мг/л. Мутность зависит от характера питания водоема, свойств береговых пород, климатических и погодных условий. Максимальные значения мутности воды наблюдаются в предпаводковый период и во время паводка. Мутность воды достигает при этом тысячи мг/л и более. Измеряют мутность различными методами, основанными на сравнительной оценке исследуемой пробы со стандартным раствором, мутность которого создается внесением в дистиллированную воду стандартной суспензии диоксида кремния. Наличие в воде нерастворенных и коллоидных примесей можно оценить и по степени прозрачности пробы. Мутность определяют также турбидиметрически (по ослаблению проходящего через пробу света). Турбидиметрическое определение предназначено для вод, имеющих переменчивый состав и форму тонкодисперсных примесей. Без предварительного фильтрования пробы турбидиметрически будут определяться не только коллоидные, но и более грубодисперсные частицы.

Мутность воды определяют гравиметрическим и нефелометрическим методами. Гравиметрический метод, основанный на взвешивании осадка, просушенного до постоянной массы, довольно точный, но требует много времени для выполнения. В практике водоочистки используются также визуальный и фотоэлектроколориметрический (нефелометрический) методы. Фотоэлектронейфелометрический метод определения мутности основан на способности взвешенных частиц рассеивать свет.

Воды, содержащие незначительное количество взвешенных частиц, прозрачны. Поэтому качество таких вод характеризуется величиной обратной мутности — прозрачностью. **Прозрачность** (или светопропускание) природных вод обусловлена их цветом и мутностью, т. е. содержанием в них различных окрашенных и взвешенных органических и минеральных веществ.

Она выражается высотой столба воды, через который просматривается «крест» (толщина линий 1 мм), нанесенный черной краской на белую фарфоровую пластинку (метод определения прозрачности «по кресту»), или определенный шрифт (определение «по шрифту»). Вода, идущая для хозяйственно-питьевого водоснабжения, должна иметь прозрачность «по кресту» не менее 300 см, а «по шрифту» — не менее 30 см.

Гуминовые и фульвокислоты и их растворимые соли (гуматы и фульваты железа), водоросли могут давать воде окраску. Интенсивность окраски цветных вод характеризуется цветностью. **Цветность** воды определяется по платиново-кобальтовой шкале и выражается в градусах. Один градус такой шкалы соответствует содержанию в 1 л раствора 2,49 мг гексахлорплатината калия $K_2[PtCl_6]$ и 2,018 мг хлорида кобальта $CoCl_2 \cdot 6H_2O$. Определение осуществляется путем сравнения окраски испытуемой воды с эталонами. Различают «истинный цвет», обусловленный только растворенными веществами, и «кажущийся» цвет, вызванный присутствием в воде коллоидных и взвешенных частиц, соотношения между которыми в значительной мере определяются величиной pH.

Высокая цветность воды ухудшает ее органолептические свойства и оказывает отрицательное влияние на развитие водных растительных и животных организмов в результате резкого снижения концентрации растворенного кислорода в воде, который расходуется на окисление соединений железа и гумусовых веществ.

Запах и вкус природных вод обусловлены растворенными солями, газами, органическими соединениями, образующимися в процессе жизнедеятельности водных организмов. В соответствии с происхождением запахов их делят на естественные и искусственные. Естественные запахи (рыбный, гнилостный, болотный, плесневый и др.) возникают в результате жизнедеятельности водных организмов, а также при разложении органических веществ. Искусственные запахи (фенольный, хлорфенольный и др.) появляются при загрязнении источников сточными водами. Согласно ГОСТу 2874-73, определение запаха проводится при температуре воды 20 °С и при подогреве ее до 60 °С. При этом дается качественная и количественная характеристика. Определение запаха и вкуса производится органолептически; у воды отмечают горький, сладкий, кислый или соленый вкус. Все остальные вкусовые ощущения определяются как привкусы. Количественно запах и вкус воды оцениваются по пятибалльной шкале запахов и вкусов (табл. 3.9).

Интенсивность запаха воды должна быть не более 2 баллов при 60 °С. Вкус воды тоже не должен быть более 2 баллов (при 20 °С).

Химические соединения, содержащиеся в питьевой воде, при достижении пороговой концентрации могут сильно изменять органолептические свойства воды и ухудшать ее качество. Поэтому предусматриваются предельно допустимые концентрации таких компонентов или регламентируется определенный показатель качества воды, прежде всего общее солесодержание или минерализация воды. Минерализованные воды, содержащие более 1 г/л растворенных солей, имеют солоноватый или вяжущий привкус, хуже утоляют жажду, ограниченно пригодны для хозяйственно-бытовых нужд.

Общее содержание нелетучих минеральных и частично органических соединений в питьевой воде характеризуется величиной сухого остатка. Она определяется массой осадка, образующегося после выпаривания и высушивания до постоянной массы при 105 °С профильтрованной пробы воды. При использовании этой методики определения в полученный результат вклю-

Таблица 3.9. Определение интенсивности запаха воды

| Оценка интенсивности запаха, баллы | Интенсивность запаха | Характер проявления запаха |
|------------------------------------|----------------------|---|
| 0 | Никакого запаха | Отсутствие осязаемого запаха |
| 1 | Очень слабый | Запах, не замечаемый потребителем, но обнаруживаемый специалистом |
| 2 | Слабый | Запах, обнаруживаемый потребителем, если обратить на это внимание |
| 3 | Заметный | Запах, легко обнаруживаемый, может быть причиной того, что вода неприятна для питья |
| 4 | Отчетливый | Запах, обращающий на себя внимание, может заставить воздержаться от питья |
| 5 | Очень сильный | Запах, настолько сильный, что делает воду непригодной для питья |

чаются и коллоидные примеси воды, так как они не удаляются при фильтровании.

Важным показателем чистоты и свойств состава воды является **рН**. Согласно ГОСТу, допускаются колебания рН в пределах 6,5–8,5. Отклонение рН от этих значений указывает на нарушение стабильности воды и возможное ее загрязнение. Концентрация ионов водорода имеет большое значение для химических и биологических процессов, происходящих в природных водах. От величины рН зависят развитие и жизнедеятельность водных растений, устойчивость различных форм миграции элементов, агрессивное действие воды на металлы и бетон.

Содержание ионов водорода (гидроксония H_3O^+) в природных водах определяется в основном количественным соотношением концентраций угольной кислоты и ее ионов:



Схема 3.26

Для поверхностных вод, содержащих небольшие количества диоксида углерода, характерна щелочная реакция. Изменения рН тесно связаны с процессами фотосинтеза (при потреблении CO_2 водной растительностью высвобождаются ионы OH^-). Источником ионов водорода являются также гумусовые кислоты, присутствующие в почвах. Гидролиз солей тяжелых металлов играет роль в тех случаях, когда в воду попадают значительные количества сульфатов железа, алюминия, меди и других металлов:

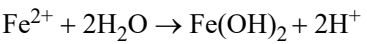


Схема 3.27

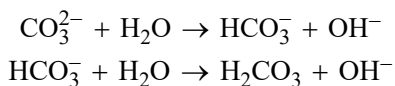
Таблица 3.10. Группы природных вод в зависимости от pH

| Группа вод | pH | Примечание |
|----------------|---------|--|
| Сильнокислые | <3,0 | Результат гидролиза солей тяжелых металлов (шахтные и рудничные воды) |
| Кислые | 3,0–5,0 | Поступление в воду угольной кислоты, фульво-кислот и других органических кислот в результате разложения органических веществ |
| Слабокислые | 5,0–6,5 | Присутствие гумусовых кислот в почве и болотных водах (воды лесной зоны) |
| Нейтральные | 6,5–7,5 | Наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ |
| Слабощелочные | 7,5–8,5 | Наличие в водах $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ |
| Щелочные | 8,5–9,5 | Присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3 |
| Сильнощелочные | 9,5 | Присутствие Na_2CO_3 или NaHCO_3 |

Значения pH в речных водах обычно варьируют в пределах 6,5–8,5, в атмосферных осадках — 4,6–6,1, в болотах — 5,5–6,0, в морских водах — 7,9–8,3. Концентрация ионов водорода подвержена сезонным колебаниям. Зимой величина pH для большинства речных вод составляет 6,8–7,4, летом — 7,4–8,2. Величина pH природных вод определяется в некоторой степени геологией водосборного бассейна.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды у пунктов питьевого водопользования, воды в зонах рекреации, а также в водоемах рыбохозяйственного назначения значения pH не должны выходить за пределы интервала 6,5–8,5. Природные воды в зависимости от pH рационально делить на семь групп (табл. 3.10).

Под **щелочностью** природных или очищенных вод понимают способность некоторых их компонентов связывать эквивалентное количество сильных кислот. Щелочность обусловлена наличием в воде анионов слабых кислот (карбонатов, гидрокарбонатов, силикатов, боратов, сульфитов, гидросульфитов, сульфидов, гидросульфидов, анионов гуминовых кислот, фосфатов). Их сумма называется **общей щелочностью**. Ввиду незначительной концентрации последних ионов общая щелочность воды обычно определяется только анионами угольной кислоты (карбонатная щелочность). Анионы, гидролизуясь, образуют гидроксид-ионы:

**Схема 3.28**

Щелочность определяется количеством сильной кислоты, необходимой для нейтрализации 1 л воды. Щелочность большинства природных вод определяется только гидрокарбонатами кальция и магния, pH этих вод не превышает 8,3.

Ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} характеризуют общую жесткость. Умеренно жесткая вода не опасна в гигиеническом аспекте, так как с водой в организм поступает 20–30% кальция, необходимого для поддержания в норме обмена веществ в организме.

Жесткость воды представляет собой свойство природной воды, зависящее от наличия в ней главным образом растворенных солей кальция и магния. Суммарное содержание этих солей называют **общей жесткостью**. Общая жесткость подразделяется на **карбонатную**, обусловленную концентрацией гидрокарбонатов (и карбонатов при pH 8,3) кальция и магния, и **некарбонатную** — концентрацию в воде кальциевых и магниевых солей сильных кислот. Поскольку при кипячении воды гидрокарбонаты переходят в карбонаты, которые выпадают в осадок, карбонатную жесткость называют **временной** или **устраняемой**. Остающаяся после кипячения жесткость называется постоянной. Результаты определения жесткости обычно выражают в мг-экв/л.

В естественных условиях ионы кальция, магния и других щелочноземельных металлов, обуславливающих жесткость, поступают в воду в результате взаимодействия растворенного диоксида углерода с карбонатными минералами и других процессов растворения и химического выветривания горных пород. Источником этих ионов являются также микробиологические процессы, протекающие в почвах на площади водосбора, в донных отложениях, а также сточные воды различных предприятий.

Жесткость воды колеблется в широких пределах. Вода с жесткостью менее 4 мг-экв/л считается мягкой, от 4 до 8 мг-экв/л — средней жесткости, от 8 до 12 мг-экв/л — жесткой и выше 12 мг-экв/л — очень жесткой. Общая жесткость колеблется от единиц до десятков, иногда сотен мг-экв/дм³, причем карбонатная жесткость составляет до 70–80% от общей жесткости.

Обычно преобладает жесткость, обусловленная ионами кальция (до 70%); однако в отдельных случаях магниевая жесткость может достигать 50–60%. Жесткость морской воды и океанов значительно выше (десятки и сотни мг-экв/л). Жесткость поверхностных вод подвержена заметным сезонным колебаниям, достигая обычно наибольшего значения в конце зимы и наименьшего — в период половодья.

Высокая жесткость ухудшает органолептические свойства воды, придавая ей горьковатый вкус и оказывая действие на органы пищеварения.

Величина общей жесткости в питьевой воде не должна превышать 10,0 мг-экв/л. Особые требования предъявляются к технической воде (из-за образования накипи).

Интегральными характеристиками общего количества вещества в подземных водах являются расчетные величины: **минерализация** (синонимы: общая или суммарная минерализация, степень минерализации) и сумма ионов, а также определяемый экспериментально сухой остаток.

Суммарное содержание всех найденных при химическом анализе воды минеральных веществ обычно выражается в мг/л (до 1000 мг/л) и ‰ (при минерализации более 1000 мг/л).

Таблица 3.11. Классификация природных вод по минерализации

| Категория вод | Минерализация, мг/л |
|--|---------------------|
| Ультрапресные | < 200 |
| Пресные | 200–500 |
| С относительно повышенной минерализацией | 500–1 000 |
| Солоноватые | 1 000–3 000 |
| Соленые | 3 000–10 000 |
| Повышенной солёности | 10 000–35 000 |
| Рассолы | >35 000 |

Минерализация природных вод, определяющая их удельную электропроводность, изменяется в широких пределах. Большинство рек имеет минерализацию от нескольких десятков миллиграммов в литре до нескольких сотен. Минерализация подземных вод и соленых озер изменяется в интервале от 40–50 мг/л до 650 г/кг (плотность в этом случае уже значительно отличается от единицы). Удельная электропроводность атмосферных осадков (с минерализацией от 3 до 60 мг/л) составляет 20–120 мкСм/см. Предприятия питьевого водоснабжения предъявляют определенные требования к качеству вод, в частности к минерализации, так как воды, содержащие большое количество солей, отрицательно влияют на растительные и животные организмы, технологию производства и качество продукции, вызывают образование накипи на стенках котлов, коррозию, засоление почв (табл. 3.11).

Как указывалось выше, в соответствии с гигиеническими требованиями к качеству питьевой воды суммарная минерализация не должна превышать 1000 мг/л.

Окисляемость — величина, характеризующая содержание в воде органических и минеральных веществ, окисляемых (при определенных условиях) одним из сильных химических окислителей. Выражается этот параметр в миллиграммах кислорода, пошедшего на окисление этих веществ, содержащихся в 1 л воды. Различают несколько видов окисляемости воды: перманганатную, бихроматную, иодатную, цериевую. Наиболее высокая степень окисления достигается бихроматным и иодатным методами. В практике водоочистки для природных малозагрязненных вод определяют перманганатную окисляемость, а в более загрязненных водах, как правило, бихроматную окисляемость (называемую также ХПК — химическое потребление кислорода).

Значения окисляемости природных вод изменяются в пределах от долей миллиграммов до десятков миллиграммов в литре в зависимости от общей биологической продуктивности водоемов, степени загрязненности органическими веществами и соединениями биогенных элементов, а также от влияния органических веществ естественного происхождения, поступающих из болот, торфяников и т. п. Поверхностные воды имеют более высокую окис-

Таблица 3.12. ХПК в водоемах с различной степенью загрязненности

| Степень загрязнения (класс водоемов) | ХПК, мг О/л |
|--------------------------------------|-------------|
| Очень чистые | 1 |
| Чистые | 2 |
| Умеренно загрязненные | 3 |
| Загрязненные | 4 |
| Грязные | 5–15 |
| Очень грязные | >15 |

ляемость по сравнению с подземными (десятые и сотые доли миллиграмма на 1 л), исключение составляют воды нефтяных месторождений и грунтовые воды, питающиеся за счет болот. Горные реки и озера характеризуются окисляемостью 2–3 мг О/л, реки равнинные — 5–12 мг О/л, реки с болотным питанием — десятки миллиграммов на 1 л. В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого водопользования ХПК не должно превышать 15 мг О/л; в зонах рекреации в водных объектах допускается ХПК до 30 мг О/л (табл. 3.12).

Степень загрязнения воды органическими соединениями также определяют как количество кислорода, необходимое для их окисления микроорганизмами в аэробных условиях (**биохимическое потребление кислорода (БПК)**). Биохимическое окисление различных веществ происходит с разной скоростью. К легкоокисляющимся «биологически мягким» веществам относят формальдегид, низшие алифатические спирты, фенол, фурфурол и др. Среднее положение занимают крезолы, нафтолы, ксиленолы, резорцин, пирокатехин, анионактивные ПАВ и др. Медленно разрушаются «биологически жесткие» вещества, такие как гидрохинон, сульфенол и др.

Полным биохимическим потреблением кислорода (БПК_п) считается количество кислорода, требуемое для окисления органических примесей до начала процессов нитрификации. Количество кислорода, расходуемое для окисления аммонийного азота до нитритов и нитратов, при определении БПК не учитывается. БПК_п для внутренних водоемов рыбохозяйственного назначения (I и II категории) при 20 °С не должно превышать 3 мг О₂/л.

В лабораторных условиях наряду с БПК_п определяется **БПК₅** — биохимическая потребность в кислороде за 5 суток. В поверхностных водах значения БПК₅ изменяются обычно в пределах 0,5–4 мг О₂/л и подвержены сезонным и суточным колебаниям. Сезонные колебания зависят в основном от изменения температуры и от исходной концентрации растворенного кислорода. Влияние температуры сказывается через ее воздействие на скорость процесса потребления, которая увеличивается в 2–3 раза при повышении температуры на 10 °С. Влияние начальной концентрации кислорода на процесс биохимического потребления кислорода связано с тем, что значительная часть микроорганизмов имеет свой кислородный оптимум для развития в целом и для физиологической и биохимической активности. Суточные

колебания БПК₅ также зависят от исходной концентрации растворенного кислорода, которая может в течение суток изменяться на 2,5 мг О₂/л в зависимости от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. Весьма значительны изменения БПК₅ в зависимости от степени загрязненности водоемов.

В зависимости от категории водоема величина БПК₅ регламентируется следующим образом: не более 3 мг О₂/л для водоемов хозяйственнопитьевого водопользования и не более 6 мг О₂/л для водоемов хозяйственнобытового и культурного водопользования.

Окислительно-восстановительный потенциал (Eh) — мера химической активности элементов или их соединений в обратимых химических процессах, связанных с изменением заряда ионов в растворах. Значения окислительно-восстановительных (редокс) потенциалов выражаются в вольтах (милливольтах).

В природной воде Eh колеблется от –400 до +700 мВ, определяется совокупностью происходящих в ней окислительных и восстановительных процессов и в условиях равновесия характеризует среду относительно сразу всех элементов, имеющих переменную степень окисления.

Изучение редокс-потенциала позволяет выявить природные среды, в которых возможно существование химических элементов с переменной степенью окисления в определенной форме, а также выделить условия, при которых возможна миграция металлов.

Различают несколько основных типов геохимических обстановок в природных водах:

- *окислительный*, характеризуемый значениями Eh + (100–150) мВ, присутствием свободного кислорода, а также целого ряда элементов в высшей степени окисления (Fe³⁺, Mo⁶⁺, As⁵⁺, V⁵⁺, U⁶⁺, Sr²⁺, Cu²⁺, Pb⁴⁺);
- *переходный окислительно-восстановительный*, определяемый значениями Eh + (100–0) мВ, неустойчивым геохимическим режимом и переменным содержанием сероводорода и кислорода. В этих условиях протекает как слабое окисление, так и слабое восстановление целого ряда металлов;
- *восстановительный*, характеризуемый отрицательными значениями Eh. В подземных водах присутствуют металлы низких степеней окисления (Fe²⁺, Mn²⁺, Mo⁴⁺, V⁴⁺, U⁴⁺), а также сероводород.

Кислотность природных и сточных вод определяется их способностью связывать гидроксид-ионы. Расход гидроксида отражает **общую кислотность** воды. В обычных природных водах кислотность в большинстве случаев зависит только от содержания свободного диоксида углерода. Естественную часть кислотности создают также гуминовые и другие слабые органические кислоты и катионы слабых оснований (ионы аммония, железа, алюминия, органических оснований). В этих случаях pH воды не бывает ниже 4,5.

В загрязненных водоемах может содержаться большое количество сильных кислот или их солей за счет сброса промышленных сточных вод.

В этих случаях рН может быть ниже 4,5. Часть общей кислотности, снижающей рН до значений <4,5, называется свободной.

Растворенный кислород находится в природной воде в виде молекул O_2 . На его содержание в воде влияют две группы противоположно направленных процессов: одни увеличивают концентрацию кислорода, другие уменьшают ее. К первой группе процессов, обогащающих воду кислородом, следует отнести: процесс абсорбции кислорода из атмосферы, выделение кислорода водной растительностью в процессе фотосинтеза, поступление в водоемы с дождевыми и снеговыми водами, которые обычно пересыщены кислородом.

В поверхностных водах содержание растворенного кислорода варьирует в широких пределах — от 0 до 14 мг/л и подвержено сезонным и суточным колебаниям. Суточные колебания зависят от интенсивности процессов его продуцирования и потребления и могут достигать 2,5 мг/л растворенного кислорода. В зимний и летний периоды распределение кислорода носит характер стратификации. Дефицит кислорода чаще наблюдается в водных объектах с высокими концентрациями загрязняющих органических веществ и в эвтрофированных водоемах, содержащих большое количество биогенных и гумусовых веществ.

Концентрация кислорода определяет величину окислительно-восстановительного потенциала и в значительной мере направление и скорость процессов химического и биохимического окисления органических и неорганических соединений. Кислородный режим оказывает глубокое влияние на жизнь водоема. Минимальное содержание растворенного кислорода, обеспечивающее нормальное развитие рыб, составляет около 5 мг/л. Понижение его до 2 мг/л вызывает массовую гибель (замор) рыбы. Неблагоприятно сказывается на состоянии водного населения и пересыщение воды кислородом в результате процессов фотосинтеза при недостаточно интенсивном перемешивании слоев воды.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водоемов у пунктов питьевого и санитарного водопользования содержание растворенного кислорода в пробе, отобранной до 12 ч дня, не должно быть ниже 4 мг/л в любой период года.

Взвешенные твердые вещества, присутствующие в природных водах, состоят из частиц глины, песка, ила, суспензированных органических и неорганических веществ, планктона и различных микроорганизмов. Концентрация взвешенных частиц связана с сезонными факторами и режимом стока, зависит от пород, слагающих русло, а также от антропогенных факторов, таких как сельское хозяйство, горные разработки и т. п.

Взвешенные частицы влияют на прозрачность воды и на проникновение в нее света, на температуру, состав растворенных компонентов поверхностных вод, адсорбцию токсичных веществ, а также на состав и распределение отложений, на скорость осадкообразования. Вода, в которой много взвешенных частиц, не подходит для рекреационного использования по эстетическим соображениям.

В соответствии с требованиями к составу и свойствам воды водных объектов у пунктов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового назначения содержание взвешенных веществ в результате спуска сточных вод не должно увеличиваться соответственно более чем на 0,25 и 0,75 мг/л. Для водоемов, содержащих в межень более 30 мг/л природных минеральных веществ, допускается увеличение концентрации взвешенных веществ в пределах 5%.

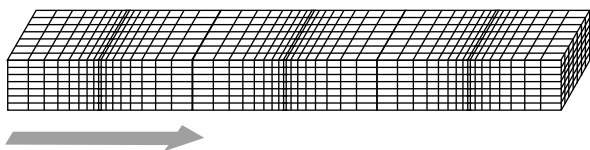
3.3. Литосфера

3.3.1. Состав и строение литосферы

Литосферой называют внешнюю твердую оболочку Земли, которая включает всю земную кору с частью верхней мантии. Нижняя граница литосферы нечеткая и проводится на глубинах около 100 км под континентами и около 50 км под дном океана. Она характеризуется резким уменьшением вязкости пород, увеличением их электропроводности и изменением скорости распространения сейсмических волн (рис. 3.11). Наиболее быстрые из них — первичные, или Р-волны. Это продольные волны, в которых сжатие и разрежение передаются последовательно, подобно звуковым. Наиболее медленные поперечные сейсмические волны, так называемые S-волны, или вторичные, по характеру колебаний подобны световым.

В 1909 г. сербский геофизик Андрей Мохоровичич заметил, что на глубине 54 км резко, скачкообразно возрастают скорости сейсмических волн. В дальнейшем этот скачок был прослежен по всему земному шару на глубинах от 5 до 90 км и известен ныне как граница (или поверхность) Мохоровичича, граница Мохо, или более сокращенно — граница, или поверхность, М. Поверхность М считают нижней границей земной коры. Важная особенность этой поверхности состоит в том, что она в общих чертах представляет собой как бы зеркальное отражение рельефа земной поверхности.

Волна Р



Волна S

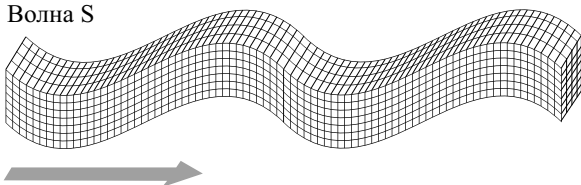


Рис. 3.11. Типы сейсмических волн



Рис. 3.12. Соотношение земной коры, мантии и литосферы

Оболочку твердой литосферы, лежащую выше поверхности Мохо, принято называть **земной корой**, а лежащую ниже мощную оболочку — **мантией**. Преобладающая часть вещества Земли находится в твердом состоянии, но на границе земной коры и верхней мантии (глубины 100–150 км) залегает толща мягких, тестообразных горных пород. Эта толща (100–150 км) называется *астеносферой*. «Поставщиком строительного материала» для литосферы является, по всей видимости, нижняя астеносфера, откуда и происходит миграция атомов. Доразвитие атомов в верхней астеносфере приводит к тому, что вещество мантии из «аморфного» приобретает в кровле верхней астеносферы качественно новое — кристаллическое состояние, формируя литосферу. Таким образом, верхняя астеносфера выступает в роли связующего звена, или переходной зоны между веществом мантии и литосферой (рис. 3.12).

Литосфера не может считаться частью мантии. Являясь ее «продуктом», она тем не менее стала самостоятельной структурой, где закончен процесс атомных преобразований и начинается процесс развития вещества Земли по законам классической химии. Верхние слои литосферы называются литобиосферой.

Земная кора — тонкая верхняя оболочка Земли, которая имеет толщину на континентах 40–80 км, под океанами — 5–10 км и составляет всего около 1% массы. Кора, т.е. верхняя часть литосферы, сложена, как известно, химическими элементами всего спектра таблицы Менделеева. В то же время изучение ксенолитов из кимберлитовых трубок всего мира, а также газовых, жидких и минеральных включений в алмазах показало отсутствие одной трети химических элементов в подкорковой части литосферы (глубины от 30 до 200 км). В указанном интервале глубин литосферы отсутствуют главным образом элементы с наибольшим количеством электронных оболочек, т.е. те элементы, переход которых в «нормальное» состояние в условиях верхней астеносферы мог происходить раньше, до развития других элементов. Вероятно, эти элементы в числе первых стали участвовать в образовании верхней литосферы, будущей коры. Как уже указывалось, литосфера «прирастает» снизу и в какой-то момент в ее формировании стали преобладать элементы с меньшим количеством электронных оболочек. Это обеспечило более плотную «упаковку» атомов и, следовательно, более плотное состояние вещества, вызвавшее появление геофизической границы М.

Вещество земной коры сложено в основном легкими элементами (по железу включительно), а элементы, следующие в Периодической системе за ним, в сумме составляют лишь доли процента. Считается, что элементы, имеющие четное значение атомной массы, значительно преобладают: они образуют 86% общей массы земной коры (см. разд. 1.2).

Средние значения относительного содержания химических элементов в верхнем слое земной коры, по предложению советского геохимика А. Е. Ферсмана (1883–1945), называют *кларками элементов* в честь американского ученого Франка Уилгсуорта Кларка (1847–1931), который разработал методы количественной оценки распространенности химических элементов.

Анализ значений кларков позволяет понять многие закономерности распределения химических элементов. Кларки химических элементов земной коры различаются более чем на десять порядков. Так, если алюминия в земной коре содержится более 8% по массе, то, например, золота — $4,3 \cdot 10^{-7}\%$, меди — $5 \cdot 10^{-3}\%$, урана — $3 \cdot 10^{-4}\%$, а такого редкого металла, как рений, всего $7 \cdot 10^{-8}\%$. Элементы, содержащиеся в относительно большом количестве, образуют в природе многочисленные самостоятельные химические соединения, а элементы с малыми кларками рассеяны преимущественно среди химических соединений других элементов. Элементы, кларки которых меньше 0,01%, называют редкими.

Восемь элементов (кислород, кремний, водород, алюминий, железо, магний, кальций, натрий) образуют 99,5% земной коры. Среди главнейших по распространенности элементов особая роль в земной коре принадлежит кислороду. Химический состав земной коры представлен в табл. 3.13.

Все элементы земной коры, согласно геохимической классификации, делятся на пять групп: литофильные, халькофильные, сидерофильные, атмофильные и биофильные (табл. 3.14).

Литофильные элементы входят в состав силикатных, алюмосиликатных горных пород, образуют сульфатные, карбонатные, фосфатные, боратные и галогенидные минералы.

Халькофильные элементы образуют многочисленную группу сульфидных и теллуридных минералов. Они могут встречаться в самородном состоянии.

Таблица 3.13. Химический состав земной коры на глубинах 10–20 км

| Элемент | Массовая доля, % | Элемент | Массовая доля, % |
|----------|------------------|---------|------------------|
| Кислород | 49,13 | Титан | 0,61 |
| Магний | 2,35 | Натрий | 2,40 |
| Железо | 4,20 | Кремний | 26,00 |
| Углерод | 0,35 | Водород | 1,00 |
| Калий | 2,35 | Кальций | 3,25 |
| Алюминий | 26,00 | Хлор | 0,20 |

Таблица 3.14. Геохимическая классификация элементов

| Литофильные | Халькофильные | Сидерофильные | Атмофильные | Биофильные |
|--|--|--|--|--|
| Li, Be, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Mn, V, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Mo, I, Cs, Ba, La, Ln, Ac, Th, U | S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi | C, P, Fe, Co, Ni, Ge, Mo, Ru, Rh, Pb, Sn, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au | H, C, N, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn | H, C, N, O, P, S, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, Br, I, F, Si |

Сидерофильные элементы составляют большую часть полиметаллических руд, образуемых многими *d*- и *f*-элементами. Они тесно перемежаются с элементами, обнаруживая повышенное сродство к сере, мышьяку, а также фосфору, углероду и азоту.

Атмофильные элементы составляют основу земной атмосферы. За исключением водорода и углерода в атмосфере они находятся в виде простых соединений.

Биофильные элементы — так называемые элементы жизни. Они делятся на макробиогенные (H, C, N, O, Cl, Br, S, P, Na, K, Mg, Ca) и микробиогенные (V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Si, Mo, F).

Основными соединениями, образующими литосферу, являются диоксид кремния, силикаты и алюмосиликаты.

Природные химические соединения элементов земной коры называются минералами. Из них состоят многочисленные типы горных пород. Горные породы — естественные минеральные агрегаты определенного состава и строения, сформировавшиеся в результате геологических процессов и залегающие в земной коре в виде самостоятельных тел. Основными группами горных пород являются магматические, осадочные и метаморфические, образовавшиеся за счет тех и других.

Основная часть литосферы состоит из изверженных магматических пород (95%). Обычно магматические породы классифицируют:

- по условиям образования и залегания на плутонические (глубинные) и вулканические, сформировавшиеся на поверхности Земли или вблизи нее;
- по содержанию кремнезема на кислые (SiO_2 70–90%), средние (SiO_2 около 60%), основные (SiO_2 около 50%) и ультраосновные (SiO_2 менее 40%). На континентах, например, преобладают граниты (кислая плутоническая порода).

Осадочные горные породы — породы, характерные для поверхностной части земной коры. Они могут образовываться при разрушении горных пород (кварц (SiO_2), ортоклаз (KAlSi_3O_8), кальцит (CaCO_3), доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ и др.), а также в результате перетолжения продуктов выветривания (ил, пыль и песчаные отложения). Многие осадочные породы являются важнейшими полезными ископаемыми.

Метаморфическими называют породы, утратившие частично или полностью признаки первичного магматического происхождения. К ним отно-

сятся сланцы, гранулиты, эклогиты, роговики и др. Минеральный состав, структура, текстура этих пород обусловлены процессами метаморфизма. Породы, испытывающие метаморфизм, преобразуются, стремясь к химическому или физическому равновесию с новыми для них температурными и барическими условиями. Происходящие при этом химические реакции управляются законами термодинамики.

Различают два типа земной коры — *континентальная* и *океаническая*. Континентальная земная кора имеет значительную (десятки километров) толщину, ее плотность увеличивается с глубиной. Кора состоит из осадочных пород (обычно наверху), ниже идет слой магматических и метаморфических пород, близких по составу и плотности к гранитам, поэтому он получил название «гранитный». Толщина океанической коры 5–10 км, она состоит из пород, плотность которых близка к базальтам, и этот слой называется «базальтовым». Между «гранитным» и «базальтовым» слоями лежит граница Конрада, названная по фамилии открывшего ее австрийского геофизика (в настоящее время на основании результатов геофизических исследований доказали отсутствие границы Конрада в ее геологическом понимании) (рис. 3.13).

В верхней части континентальной земной коры развиты грунты, значение которых для человека тяжело переоценить. *Грунты* — органо-минеральный продукт многолетней (сотни и тысячи лет) общей деятельности живых организмов, воды, воздуха, солнечного света и тепла, являются одними из важнейших природных ресурсов. В зависимости от климатических и геологогеографических условий грунты имеют толщину от 15–25 см до 2–3 м.

Грунты возникли вместе с живым веществом и развивались под влиянием деятельности растений, животных и микроорганизмов, пока не стали

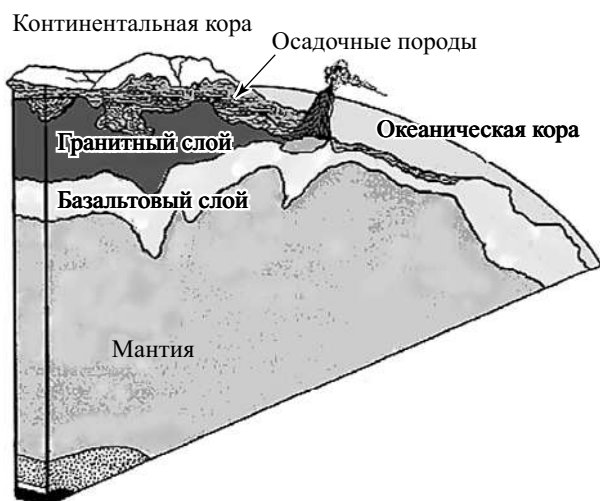


Рис. 3.13. Строение континентальной и океанической земной коры (по современным представлениям)

очень ценным для биосферы и человека плодородным субстратом. Основная масса организмов и микроорганизмов литосферы сосредоточена в грунтах, на глубине не больше нескольких метров. Современные грунты являются трехфазной системой (разноразмерные твердые частицы, вода и газы, растворенные в воде, и поры), которая состоит из смеси минеральных частиц (продукты разрушения горных пород) и органических веществ (продукты жизнедеятельности биоты, ее микроорганизмов и грибов). Грунты играют огромную роль в кругообороте воды, веществ и углекислого газа.

Глубинные толщи литосферы, которые исследуют геофизическими методами, имеют довольно сложное, еще недостаточно изученное строение. Но уже известно, что с глубиной плотность пород возрастает, и если на поверхности она составляет в среднем $2,3\text{--}2,7\text{ г/см}^3$, то на глубине близко к 400 км — $3,5\text{ г/см}^3$, а на глубине 2900 км (граница мантии и внешнего ядра) — $5,6\text{ г/см}^3$.

ЗаклЮчения о составе земного ядра были сделаны на основании не только анализа сейсмических волн, но и расчетов плотности и изучения состава метеоритов. Внутреннее ядро находится в металлической фазе, но относительно его вещественного состава единого мнения на сегодня нет. Считается, что внутреннее ядро представляет собой твердый сплав железа и никеля. Внешнее ядро, по-видимому, жидкое и имеет несколько меньшую плотность. Некоторые специалисты считают, что оно содержит до 14% серы.

Сейсмические волны дают информацию и о свойствах мантии. Установлено, что верхняя мантия состоит главным образом из силикатов магния и железа. Состав нижней мантии остается загадкой, однако высказывается предположение, что она содержит оксиды магния и кремния.

Земная кора, гидросфера и атмосфера образовались в основном в результате высвобождения веществ из верхней мантии молодой Земли. В настоящее время на дне океанов продолжается формирование океанической коры, сопровождающееся выделением газов и небольших количеств воды. По-видимому, и образование коры на молодой Земле было результатом подобных процессов, вследствие чего сформировалась тонкая оболочка, составляющая менее 0,0001% объема всей планеты. Состав этой оболочки, образующей континентальную и океаническую кору, изменялся во времени прежде всего за счет перехода элементов из мантии из-за частичного плавления на глубине примерно 100 км.

3.3.2. Круговорот вещества и энергии в литосфере

Большую часть литосферы составляют кристаллические вещества, образовавшиеся при охлаждении магмы — расплавленного вещества в глубинах Земли. При остывании магмы образовывались и горячие растворы. Проходя по трещинам в окружающих горных породах, они охлаждались и выделяли содержащиеся в них вещества.

Поскольку некоторые минералы стабильны только при определенных условиях, при изменении температуры и давления они распадаются. Напри-

мер, ряд силикатов, образующихся глубоко в коре, при высоких температуре и давлении, становятся неустойчивыми при попадании на поверхность Земли. Вместе с тем на большой глубине под действием внутреннего тепла Земли и повышенного давления многие горные породы меняют свой вид, образуя новые кристаллические формы. Таким образом, в литосфере происходит круговорот энергии и вещества.

Начальное звено круговорота энергии и вещества в литосфере заключается в накоплении осадками солнечной энергии и в усреднении химического состава вещества поверхности литосферы за счет разрушения пород различного химического состава. Осуществляется это следующим образом. На поверхности литосферы поступающая солнечная радиация переводит бедные энергией кристаллические и сцементированные породы в богатые энергией аморфные и тонкодисперсные образования. При этом происходит смешивание продуктов разрушения гранита, базальта, других пород. Под воздействием гравитационного поля Земли продукты этого процесса реками, ледниками и ветром сносятся за суши в моря и океаны, где осаждаются на дно, формируя насыщенные водой и газами рыхлые осадки. Морские организмы, главным образом планктон, добавляют к ним дисперсный материал, богатый органическим веществом.

Конечным продуктом разрушения пород является осадок, накапливающийся на дне моря. Это физико-химическая система из морской воды, в которой находятся тонкодисперсные и аморфные твердые частицы. Такую систему часто называют суспензией. Она состоит из дисперсионной среды — морской воды — и дисперсной твердой фазы, в которой находится аккумулированная солнечная энергия (потенциальная энергия).

Суть **промежуточного звена** круговорота энергии и вещества в литосфере заключается в отдаче веществом литосферы аккумулированной энергии. Погружаясь в недра литосферы, рыхлые осадки перекрываются новыми слоями осадков, что вызывает уплотнение ранее отложенных. Изменяющаяся среда приводит к перераспределению вещества в осадке, цементации его обломков и частиц. Осадки из рыхлых переходят в сцементированную породу: глина в аргиллит, песок в песчаник. Возрастающее давление вышележащих толщ уплотняет породы, приводя к перекристаллизации вещества с увеличением размера кристаллов, что сопровождается освобождением аккумулированной солнечной энергии, отжатием воды и газов. Перекристаллизовываясь, вещество погружающихся пород освобождается от оксидов алюминия, железа, магния и кальция, в меньшей мере от оксидов кремния, натрия и калия. Подземные воды насыщаются этими оксидами, а также газами с соединениями серы, хлора и других элементов, нагреваясь освобождающейся солнечной энергией. В области кристаллизации гнейса и гранита возникает высокоминерализованный нагретый водно-силикатный раствор базальтового состава.

Сущность третьего, **заключительного звена** круговорота энергии и вещества в литосфере состоит в удалении освобожденной на втором этапе энергии и части вещества к поверхности литосферы. Достигнув ее, уда-

ленное вещество, называемое здесь лавой, произведет извержение вулкана. Такова же причина большинства термальных источников, выходов газов.

Расплавленное вещество, чтобы подняться с отдачей тепла и газов, должно в большем количестве, чем отдает, получать из окружающих пород тепло и газы, включая пары воды, которые выделяются при перекристаллизации погружающихся веществ. И чем выше базальтовый раствор поднимается, тем больше он получает освобождающейся энергии и газов — в этом сущность вулканизма. *Вулканизм* — заключительное звено круговорота энергии и вещества в литосфере.

3.3.3. Процесс выветривания

Поверхность континентальной коры подвержена действию атмосферы и гидросферы, что выражается в процессах выветривания. *Выветривание* — приспособление пород и минералов, образующихся при высокой температуре и давлении, к условиям поверхности Земли с низкими температурой и давлением. Минералогические изменения происходят для того, чтобы соединение вновь приобрело устойчивость в новой окружающей среде. На скорость выветривания влияют биосфера, а также рельеф суши и климат, состав воды, тип материнской породы и кинетика реакций с участием отдельных минералов. Так, высокие температуры ускоряют реакции, а постоянные ливни делают возможным быстрое вымывание и снос в моря и океаны даже практически нерастворимых соединений. Это является причиной того, что во влажных тропиках выветривание происходит быстрее.

Различают *физическое и химическое выветривание*. *Физическое выветривание* является механическим процессом, в результате которого порода размельчается до частиц меньшего размера без существенных изменений в химическом составе. Эти процессы важны, поскольку они значительно увеличивают поверхностные участки породы, подверженные действию агентов химического выветривания. При *химическом выветривании* происходит разрушение минералов под действием влаги и газов, приводящее к образованию новых веществ. Известны различные механизмы химического выветривания, разнообразные сочетания которых действуют одновременно в ходе процессов разрушения большинства пород и минералов (рис. 3.14).

Растворение. Простейший процесс выветривания — растворение минералов. Молекулы воды вызывают разрыв ионных связей между катионами и анионами вещества, составляющих основу минерала. Примером может служить разрушение минерала галита, основным веществом которого является хлорид натрия:

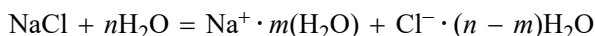


Схема 3.29

Окисление. При разрушении веществ, содержащих элементы в низких степенях окисления, большую роль играет кислород, а также микроорга-



Рис. 3.14. Пример химического выветривания

низмы, которые часто вовлечены в этот процесс. Так, в пирите (FeS_2) сера находится в восстановленной форме, а железо — в промежуточной степени окисления. Процесс их превращения можно представить следующим рядом реакций.

Окисление серы:

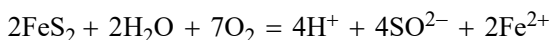


Схема 3.30

В результате образуется сильная серная кислота, которая резко повышает кислотность дренажных вод ($\text{pH} = 1\text{--}2$)

Окисление железа (II), катализируемое железобактериями:

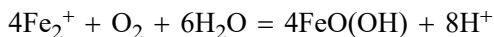
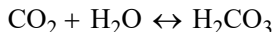


Схема 3.31

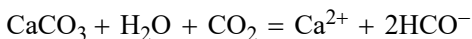
Образующийся гетит $\text{FeO}(\text{OH})$ покрывает дно ручьев осадком в виде характерного желто-оранжевого налета. Железобактерии извлекают энергию для своего метаболизма при окислении неорганических веществ, поэтому они развиваются там, где нет органических соединений, используя в качестве источника углерода углекислый газ. Окисление железа бактериями происходит очень медленно, и потому это не очень эффективный способ выработки энергии: для получения 1 г клеточного углерода должно быть окислено примерно 220 г железа (II). В результате там, где живут железобактерии, образуются большие отложения соединений железа (III).

Кислотный гидролиз. Реакцию между минералом и кислыми агентами выветривания обычно называют кислотным гидролизом. Выветривание

происходит при взаимодействии с угольной кислотой, содержащейся в воде за счет поглощения диоксида углерода:

**Схема 3.32**

Разрушение карбонатных минералов можно представить в виде уравнения кислотного гидролиза карбоната кальция:

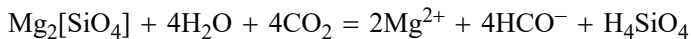
**Схема 3.33**

При этом поверхностные воды нейтрализуются и обогащаются гидрокарбонат-ионами.

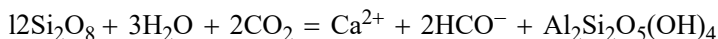
Процесс зависит от количества доступного углекислого газа (CO_2): избыток CO_2 вызывает образование большего количества угольной кислоты, которая растворяет карбонат кальция (CaCO_3) (прямая реакция); и наоборот, недостаток CO_2 стимулирует обратную реакцию и осаждение CaCO_3 . Образующиеся в пещерах сталактиты и сталагмиты являются примером осаждения CaCO_3 , вызванного дегазацией CO_2 из грунтовых вод. Эти реакции на изменение количества CO_2 — наглядный пример выполнения принципа Ле-Шателье.

Разрушение силикатов идет за счет образования твердых продуктов. При этом некоторые минералы со временем полностью растворяются (конгруэнтное растворение), а при выветривании сложных силикатов растворимыми оказываются не все продукты и происходит неполное (инконгруэнтное) растворение. В общем случае в результате выветривания образуются в основном кварц и глинистые минералы — водосодержащие слоистые алюмосиликаты.

Выветривание простого силиката, например $\text{Mg}_2[\text{SiO}_4]$ (форстерит), можно описать следующим уравнением:

**Схема 3.34**

Твердым продуктом является чрезвычайно слабая ортокремниевая кислота. При разрушении сложного силиката, например анортита $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, твердым продуктом реакции является глинистый минерал каолинит:

**Схема 3.35**

Приведенная реакция описывает инконгруэнтное растворение полевого шпата, т.е. растворение переосаждением некоторых соединений из выветриваемого минерала *in situ*. Известно, что большая часть континентальных областей Земли перекрыта молодыми осадочными породами, включая хорошо растворимые (например, известняк). Известняки распространены в молодых горных поясах, таких как европейские Альпы и Гималаи, где

скорости физического выветривания высоки. Отсюда возможно, что реакции выветривания в среднем направлены более в сторону выветривания осадочного слоя, чем континентальной коры, т.е. растворение известняка, а не полевого шпата является ведущей реакцией выветривания.

Окисление органического вещества. Окисление органического вещества в почвах катализируется ферментами микроорганизмов, при этом образуется диоксид углерода, который при взаимодействии с водой дает слабую угольную кислоту. В простейшем случае реакцию окисления органического вещества (CH_2O) с образованием угольной кислоты можно представить в виде уравнений:

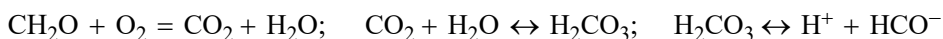


Схема 3.36

Поскольку не всегда продуктом окисления органических веществ является углекислый газ, источниками ионов водорода могут быть карбоксильные и фенольные группы, которые входят в состав органических соединений. В результате pH понижается до 4–5, что оказывает существенное влияние на процессы выветривания.

Продукты выветривания образуют рыхлые континентальные отложения, мощность которых меняется от 10–20 см на крутых склонах до десятков метров на равнинах и сотен метров во впадинах. Средний минералогический состав рыхлого покрова суши заметно отличается от состава земной коры континентов.

На рыхлых покровных отложениях сформировались почвы, играющие важнейшую роль во взаимодействии живых организмов с земной корой.

3.3.4. Почвы. Химический состав, свойства

В результате процессов физического, химического выветривания, формирования верхних слоев земной коры под влиянием живых организмов, атмосферы и обменных процессов образовалась почва. Поверхностный слой земной коры, который возникает в результате воздействия биосферы и атмосферы на литосферу и обладает плодородием, называется почвой.

Почва сформировалась позже образования литосферы, гидросферы, биосферы и является результатом их взаимодействия. В структуре биосферы почва представляет собой центральное звено. Она располагается на поверхности литосферы, является особым естественно-историческим образованием, самостоятельным природным телом, сложным по составу и находится в непрерывном изменении во времени и пространстве. Почва обязана своим существованием взаимодействию самых различных факторов.

Основные физические и химические свойства, характеризующие плодородие почв, следующие:

- содержание и состав гумуса, его запасы, мощность гумусового слоя;
- содержание доступных элементов питания;

- показатели физических свойств почвы — плотность, агрегированность, полевая влагемкость, водопроницаемость, аэрация;
- морфологическое строение профиля почв — мощность пахотного горизонта и в целом гумусового профиля;
- физико-химические свойства почв — реакция почвы, емкость поглощения, состав обменных катионов, степень насыщенности основаниями, уровень токсических веществ подвижных форм алюминия и марганца, показатели солевого режима.

Первое научное определение почвы дал основоположник почвоведения В. В. Докучаев: «Почвой следует называть «дневные», или наружные, слои горных пород, естественно измененные совместным воздействием воды, воздуха и различного рода организмов, живых и мертвых». Он установил, что любая почва является не только компонентом природного ландшафта, но и его продуктом. Его положение о том, что все почвы на земной поверхности образуются путем «чрезвычайно сложного взаимодействия местного климата, растительных и животных организмов, состава и строения материнских горных пород, рельефа местности и, наконец, возраста страны», стало краеугольным камнем научного почвоведения.

Почвы по внешним признакам резко отличаются от горных пород вследствие протекающих в них физико-химических процессов. Они включают такие показатели, как цвет, сложение, структура, новообразования, включения. Цвет (окраска) почвы позволяет судить о наличии и количестве органических и неорганических веществ в почвенной массе: в темные (серые и коричневые) тона окрашивают почву перегнойные (гумусовые) вещества; в охристо-желтые, оранжевые и красные тона — оксиды железа и марганца; образование белых пятен, примазок и «плесени» вызывает присутствие в почве извести.

- Сложение почв — внешнее проявление степени и характера ее порозности и плотности. По величине и форме воздушных полостей оно может быть слитым (при присутствии видимых пор), мелко- или крупнопористым, ноздреватым, ячеистым, трещиноватым.
- Структурность почв — способность почвенной массы распадаться на отдельные комочки различной формы и величины.

Почвенные новообразования — скопления в пустотах почвы различных веществ, выделившихся в процессе почвообразования и генетически связанных с почвой. К числу новообразований относятся выцветы, налеты, корочки, примазки, потеки, прожилки, конкреции различных соединений, капролиты червей и личинок насекомых, кротовины крупных землероек.

- Включения — генетически не связанные с почвенными горизонтами инородные тела: валуны и гравий, раковины и кости животных, остатки материальной культуры человека. Присутствие включений помогает определить время образования почвы.
- Механический состав почвы — соотношение содержания в ней частиц различной величины (относительное содержание в ней песка или глины).

Почва состоит из нескольких *горизонтов* (слоев с одинаковыми признаками), возникающих в результате сложного взаимодействия материнских горных пород (подпочвы), климата, растительных и животных организмов (особенно бактерий), рельефа местности. Если заложить почвенный разрез (выкопать яму) с вертикальной передней стенкой, то на ней станет отчетливо видна последовательность генетических горизонтов. Количество генетических горизонтов, отражающих изменчивость в пространстве и время действия факторов почвообразования, велико, чем и обусловлено большое разнообразие почв. *Почвенные горизонты* обособляются постепенно в процессе формирования почвы, отсюда их другое название — «генетические» горизонты. Однако даже в окончательно сформированных почвах горизонты, как правило, не имеют резкой границы и постепенно переходят один в другой. Совокупность генетических горизонтов образует *почвенный профиль* (рис. 3.15).

Известны следующие генетические горизонты почвенного профиля.

Аккумулятивно-элювиальный — перегнойно-аккумулятивная часть профиля. Здесь преобразуется отмершее органическое вещество, систематически накапливается почвенный перегной и гумус и аккумулируются зольные элементы, необходимые для нормального питания растений. В перегнойно-

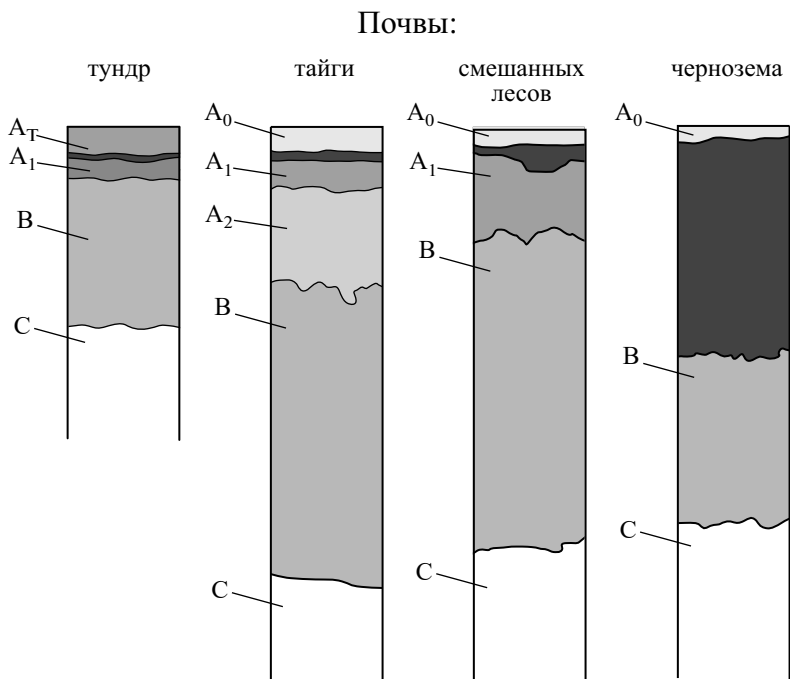


Рис. 3.15. Примеры горизонтов почвы (А – аккумулятивно-элювиальный горизонт: А_т — торф, А₀ — лесная подстилка, А₁ — гумусовый подгоризонт, А₂ — подзольный подгоризонт; В – иллювиальный горизонт; С – материнская порода) (принцип расчленения и буквенные обозначения по В.В. Докучаеву)

аккумулятивной части профиля идут не только процессы накопления: часть химических элементов в составе подвижных как органических, так и неорганических соединений выносятся за пределы гумусового горизонта. Однако в целом преобладает тенденция к накоплению. Мощность этой части профиля меняется в различных почвах от нескольких сантиметров до 1 м. В эту часть профиля входят следующие горизонты:

- горизонт A_0 (0) — самая верхняя часть почвенного профиля. Это *лесная подстилка* (дернина), представляющая собой опад растений на различных стадиях разложения — от свежего до почти разложившегося;
- горизонт A_t (Н) — поверхностный горизонт почвы, состоящий из насыщенного водой *торфа*;
- горизонт A_1 (А) — верхний темный горизонт почвы, содержащий наибольшее количество органического вещества. Этот горизонт еще называют *гумусовым* горизонтом.

Переходная часть профиля представляет собой постепенный переход от гумусового горизонта к почвообразующей породе, здесь происходят различные, часто противоположнонаправленные процессы.

Для верхнего горизонта переходной части профиля характерно вымывание подвижных соединений в более низкие почвенные горизонты, в некоторых почвах очень сильное (например, в подзолистых). В этом случае обособляется самостоятельный горизонт вымывания A_2 (Е), откуда вынесены все более или менее подвижные соединения (на рис. 3.15 не представлен). Горизонт вымывания также называют **элювиальным горизонтом**, он резко выделяется в почвенном профиле своим внешним видом. Вследствие вымывания у него белесая, напоминающая цвет золы окраска, он бесструктурный или слойный, рыхлый. Элювиальный горизонт обеднен истыми частицами, гумусом и другими соединениями (частицами) за счет вымывания их в нижележащие слои и относительно обогащен остаточным кремнеземом.

В нижней половине переходной части профиля преобладает вымывание (включение), т. е. выпадение (осаждение) соединений тех химических элементов и мелких частиц, которые были вымыты из верхней части почвенной толщи. Глубина перемещения частиц и соединений в разных условиях различна, однако в общем более растворимые соединения мигрируют глубже, чем менее растворимые, поэтому понятие «горизонта вымывания» несколько неопределенно. Обычно в качестве горизонта вымывания (или **иллювиального горизонта**) выделяют горизонт, характеризующийся накоплением глины, оксидов железа, алюминия и марганца. Этот горизонт четко выделяется своей бурой, охристо-бурой или красновато-бурой окраской, оструктуренностью и большей (по сравнению с другими почвенными горизонтами) плотностью. Иллювиальный горизонт обозначают символом В.

Ниже переходной части профиля залегает **материнская** (почвообразующая) горная порода (обозначается как горизонт С), на которой сформировалась данная почва. Она уже не затронута специфическими процессами почвообразования (аккумуляцией гумуса, выносом элементов и т. д.), однако верхняя часть горизонта несет следы этого процесса в виде соединений, привнесенных сюда из верхней части почвенного профиля.

Две системы символов генетических горизонтов почв: без скобок указано обозначение горизонта, принятое в нашей стране, в скобках указано обозначение горизонта, принятое Международным обществом почвоведов (International Association of Soil Science основано в 1924 г., его члены — научные учреждения и ученые более 100 стран, местопребывание общества — Амстердам).

При изучении почвенного профиля, кроме названных выше морфологических свойств, отмечается состояние влажности и плотности почвы. По упрощенной шкале влажность почвы определяют следующим образом: сырая или мокрая почва (при копании сочится вода); влажная почва (лист обычной бумаги, приложенный к почве, быстро промокает); свежая почва кажетсЯ и на ощупь производит ощущение прохладной массы; сухая почва пылит, на ощупь не обнаруживает признаков увлажнения.

Типы почв характеризуются определенным строением почвенного профиля, однотипным направлением почвообразования, интенсивностью процесса почвообразования, свойств и гранулометрического состава. На территории России выделено около 100 типов почв. Среди них можно выделить несколько основных типов:

- арктические и тундровые почвы, мощность покрова которых не более 40 см, характеризуются переувлажнением и развитием анаэробных микробиологических процессов, распространены на северных окраинах Евразии и Северной Америки, островах Северного Ледовитого океана;
- подзолистые почвы, в формировании их преобладающее значение имеет подзолообразовательный процесс в условиях умеренного влажного климата под хвойными лесами Евразии и Северной Америки;
- черноземы распространены в пределах лесостепной и степной зон Евразии, формируются в условиях засушливого климата и нарастающей континентальности, характеризуются большим количеством гумуса (>10%) и являются наиболее плодородным типом почв;
- каштановые почвы характеризуются незначительным содержанием гумуса (<4%), формируются в засушливых и экстраконтинентальных условиях сухих степей, широко используются в земледелии, так как обладают плодородием и содержат достаточное количество элементов питания;
- серо-бурые почвы и сероземы типичны для равнинных внутриконтинентальных пустынь умеренного пояса, субтропических пустынь умеренного пояса, субтропических пустынь Азии и Северной Америки, развиваются в условиях сухого континентального климата и отличаются высокой засоленностью и малым содержанием гумуса (до 1,0–1,5%), низким плодородием, пригодны к земледелию только в условиях орошения;
- красноземы и желтоземы формируются в условиях субтропического климата под влажными субтропическими лесами, распространены в Юго-Восточной Азии, на побережье Черного и Каспийского морей, при сельскохозяйственном использовании требуют внесения минеральных удобрений и защиты от эрозии;

- гидроморфные почвы формируются под воздействием атмосферной влаги поверхностных и грунтовых вод, распространены в лесной, степной и пустынной зонах. К ним относятся болотистые и засоленные почвы.

Набор и количественное соотношение химических элементов в почве называют ее *элементным составом*. Любые почвы содержат практически все элементы Периодической системы Д. И. Менделеева, а в случае химического загрязнения в почвах обнаруживаются и трансурановые элементы. Диапазон концентраций очень велик: от десятков и единиц массовых долей (в %) до 10^{-10} – 10^{-12} %. Часть элементов участвует в формировании почвенной массы, другая часть существенно не влияет на нее, но играет важную физиологическую роль: некоторые элементы могут быть как стимуляторами физиологических и биохимических процессов, так и токсичными. Химические элементы представлены в почвах большим набором их химических соединений.

В составе почвы можно выделить *четыре важных структурных компонента*: минеральная основа (обычно 50–60% общего состава почвы), органическое вещество (до 10%), воздух (15–25%) и вода (25–35%). Химизм почв частично определяется минеральным скелетом, частично — органическим веществом. Большая часть минеральных компонентов представлена в почве кристаллическими структурами. Преобладающими минералами являются силикаты.

Большую роль в удержании воды и питательных веществ играет особенно многочисленная и важная группа глинистых минералов, большинство которых образуют в воде коллоидную суспензию. Каждый кристалл глинистого минерала содержит слои силиката, объединенные со слоями гидроксида алюминия, обладающими постоянным отрицательным зарядом, который нейтрализуется катионами, адсорбированными из почвенного раствора. Благодаря этому катионы не выщелачиваются из почвы и могут обмениваться на другие катионы из почвенного раствора и растительных тканей. Эта катионообменная способность служит одним из важных индикаторов плодородия почвы.

Органическое вещество почвы образуется при разложении мертвых организмов, их частей, экскрементов и фекалий. В результате микробиологических, частично химических и физико-химических процессов это вещество подвергается сложным биохимическим преобразованиям. Органические соединения, поступающие в почву в составе остатков растительных и животных организмов, либо разрушаются до простых неорганических соединений (CO_2 , H_2O , NH_3 и др.), либо преобразуются в новые органические соединения.

В составе органического вещества почвы можно выделить:

- 1) почти не разложившиеся или слабо разложившиеся преимущественно растительные остатки;
- 2) сильноизмененные растительные остатки, которые можно выделить и определить их происхождение лишь с помощью микроскопа;
- 3) сложные органические соединения, образующие **гумус** или **гуминовые вещества**. Гумус находится в коллоидном состоянии, подобно глине, и обладает большой поверхностью частиц (800 – $900 \text{ м}^2/\text{г}$) с высокой катионообменной способностью (150 – 300 кмоль/кг).

Гумус в различных типах почв неодинаков, его характер определяется рядом условий и факторов, среди которых основная роль принадлежит жизнедеятельности микроорганизмов и грибов, а также составу поступающих в почву растительных остатков. Не менее важное значение имеет режим кислорода, определяющий аэробную или анаэробную среду превращения растительных остатков. При аэробном разложении конечными продуктами являются углекислота, вода, кислородные соединения азота и зольных элементов, пригодные для усвоения зелеными растениями. При анаэробном разложении образуются соединения низших степеней окисления.

Большое значение для процесса превращения растительных остатков в почве имеют степень влажности, температурные условия, механический и минеральный состав почвы.

Для среднего (по данным многих анализов) элементного состава гумуса характерно заметное увеличение доли углерода и азота по сравнению со средним элементным составом растительных остатков. Гумус обогащен серой, фосфором, калием, а также микроэлементами (кобальтом, молибденом, медью и др.). Таким образом, почвенный гумус является хранилищем ценнейших веществ, необходимых для питания растений.

В. И. Вернадский называл гумус продуктом коэволюции живого и неживого планетарного вещества. Более развернутое определение уже в 90-х гг. XX в. дал профессор кафедры химии почв МГУ Д. С. Орлов: «Гуминовые вещества — это более или менее темноокрашенные азотсодержащие высокомолекулярные соединения, преимущественно кислотной природы». Образование гуминовых веществ, или гумификация, — второй по масштабности процесс превращения органического вещества после фотосинтеза. В результате фотосинтеза ежегодно связывается около $50 \cdot 10^9$ т атмосферного углерода, а при отмирании живых организмов на земной поверхности оказывается около $40 \cdot 10^9$ т углерода. Часть отмерших остатков минерализуется до CO_2 и H_2O , остальные превращаются в гуминовые вещества. По разным источникам, ежегодно в процесс гумификации вовлекается $0,6\text{--}2,5 \cdot 10^9$ т углерода. Немецкие исследователи разработали первые схемы выделения и классификации указанных выше соединений, а также ввели и сам термин «гуминовые вещества» (от лат. *humus* — земля, почва). В исследование химических свойств этих соединений в середине XIX в. большой вклад внесли шведский химик Я. Берцелиус и его ученики, а в XX в. — и наши ученые-почвоведы и углехимики: М. А. Кононова, Л. А. Христева, Л. Н. Александрова, Д. С. Орлов, Т. А. Кухаренко и др.

Гуминовые вещества — не индивидуальные соединения, а сложная смесь макромолекул переменного состава и нерегулярного строения (рис. 3.16). В отличие от синтеза в живом организме, образование гуминовых веществ не направляется генетическим кодом, а идет по принципу естественного отбора — остаются самые устойчивые к биоразложению структуры. В результате получается стохастическая, вероятностная смесь молекул, в которой ни одно из соединений не тождественно другому. Таким образом, гуминовые вещества — это очень сложная смесь природных соединений, не существующая в живых организмах, с высокой устойчивостью к гидротермическим

и биохимическим условиям. Их возраст, датированный по углероду, достигает сотен и тысяч лет, а молекулярные массы составляют десятки тысяч атомных единиц массы. У всех гуминовых веществ (не важно, какого происхождения) единый принцип строения: каркасная часть — ароматический углеродный скелет, замещенный функциональными группами. Среди заместителей преобладают карбоксильные, гидроксильные, метоксильные и алкильные группы. Помимо каркасной части, у гуминовых веществ есть и периферическая, обогащенная полисахаридными и полипептидными фрагментами. Гуминовые вещества — одни из самых сложных по строению природных органических соединений, в этом они превосходят даже нефти, лигнины и угли (рис. 3.16).

Фундаментальные свойства гуминовых веществ: нестехиометричность состава, нерегулярность строения, гетерогенность структурных элементов и полидисперсность. К гуминовым веществам невозможно применить традиционный способ численного описания строения органических соединений — определить количество атомов в молекуле, число и типы связей между ними. Поэтому исследователи предложили способ классификации гуминовых веществ, основанный на их растворимости в кислотах и щелочах. Согласно этому подходу, гуминовые вещества подразделяют на три составляющие: гуминовые кислоты — фракция, растворимая в щелочах и не растворимая в кислотах (при $\text{pH} < 2$); фульвокислоты — фракция, растворимая и в щелочах, и в кислотах, гумин — неизвлекаемый остаток, не растворимый ни в щелочах, ни в кислотах.

Гуминовые кислоты не растворяются в воде, но растворяются в щелочах. Все представители этой группы относятся к высокомолекулярным соединениям. Гуминовые кислоты имеют темно-бурый цвет. Среди них различают гуминовую кислоту (черного цвета) и ульминовую (бурого цвета). Гуминовые кислоты по сравнению с фульвокислотами содержат значительно больше углерода (от 46 до 61%) и азота (от 3,3 до 6,0%). Свободная гуминовая кислота обладает растворяющей способностью по отношению к ряду минералов, однако легко коагулирует под воздействием ионов кальция, железа и др. Гуминовые кислоты образуются в большом количестве при почвообразовании в условиях степных ландшафтов.

В различных типах почв содержание гуминовых кислот варьирует от 20% (от общего содержания гумуса) в подзолистых до 40% в черноземных почвах.

Фульвокислоты растворяются в воде, имеют слабожелтоватую окраску (от греч. «фульвос» — желтый). Фульвокислоты представляют собой комплексные высокомолекулярные соединения, устойчивые против коагуляции. Для фульвокислот характерно небольшое содержание углерода (36–44%) и азота (3,0–4,4%). Большинство солей этих кислот (фульватов) растворимы в воде, поэтому фульвокислоты оказывают выщелачивающее воздействие на почвообразующие породы, способствуя выносу ряда элементов. Содержание фульвокислот колеблется от 35 до 50% (от общего содержания гумуса) в различных типах почв. Отношение фульвокислот к гуминовым кислотам закономерно уменьшается от подзолистых почв к черноземам.

| Структурная группа | Тип воздействия |
|-------------------------------|----------------------------|
| COOH | ионный обмен |
| CAr-OH | комплексобразование |
| >C=O | окисление-восстановление |
| C ₆ H ₆ | донорно-акцепторные |
| -CH _n | гидрофобные взаимодействия |

Рис. 3.17. Химические свойства гумусовых кислот

Гуминовые и фульвокислоты, взятые вместе, называют гумусовыми кислотами. Это наиболее подвижный и реакционноспособный компонент гуминовых веществ, активно участвующий в природных химических процессах (рис. 3.17).

Важная характеристика вещества — его химические свойства, т. е. способность вступать в реакции с другими соединениями. Благодаря карбоксильным, гидроксильным, карбонильным группам и ароматическим фрагментам (см. рис. 3.16) гумусовые кислоты вступают в ионные, донорно-акцепторные и гидрофобные взаимодействия, т. е. гуминовые кислоты способны связывать различные классы экотоксикантов, образуя комплексы с металлами и соединения с различными классами органических веществ. Тем самым они выполняют функцию своеобразных посредников, смягчающих действие загрязнений на живые организмы.

Часть перегноя, не растворяющаяся ни в воде, ни в щелочном растворе, называют гумином. Цвет его черный, содержание углерода такое же, что и в гуминовых кислотах. Гумин представляет собой гуминовые вещества, скоагулированные и частично прочно связанные с дисперсной минеральной частью почвы.

Гумин, гуминовые кислоты и фульвокислоты образуют специфические компоненты почвенного гумуса, не встречающиеся среди других известных на земле органических веществ. Они составляют 85–90% от общей массы органического вещества почвы.

Среди негуминовых веществ перегноя обнаружены протеины и другие азотистые соединения, углеводы, жиры, дубильные вещества, воск, смолы и другие вещества, входящие в состав растительных организмов.

Гумус является наиболее характерной и существенной частью почвы, с которой в основном связано плодородие. В гумусе сохраняются основные элементы питания растений, в первую очередь азот. Эти элементы освобождаются в результате деятельности микроорганизмов и становятся доступными растениям. Гуминовые вещества играют важную роль и в регулировании геохимических потоков металлов в водных и почвенных экосистемах. Отдельные компоненты гумуса участвуют в процессе выветривания, переводя в усвояемую растениями форму новые порции зольных элементов. Гумус частично определяет поглонительную способность почв, влияет на ряд морфологических и физических свойств почв (влагоемкость, аэрацию, тепловые свойства), обуславливая их цвет.

Одновременно с образованием гумуса жизненно важные элементы переходят из органических соединений в неорганические, например азот в ионы аммония, фосфор в ортофосфат-ионы, сера в сульфат-ионы. Этот процесс называется минерализацией. Углерод высвобождается в виде CO_2 в процессе дыхания.

Почвенный воздух, так же как почвенная вода, находится в порах между частицами почвы. Порозность (объем пор) возрастает в ряду от глин к суглинкам и пескам. Между почвой и атмосферой происходит свободный газообмен, в результате чего воздух обеих сред имеет сходный состав, но в воздухе почвы из-за дыхания населяющих ее организмов несколько меньше кислорода и больше диоксида углерода.

Почвенные частицы удерживают вокруг себя некоторое количество воды, которая подразделяется на три типа:

- гравитационная вода, способная свободно просачиваться вниз сквозь почву, что ведет к выщелачиванию, т.е. вымыванию из почвы различных минеральных веществ;
- гигроскопическая вода, адсорбирующаяся вокруг отдельных коллоидных частиц за счет водородных связей и являющаяся наименее доступной для корней растений; наибольшее содержание ее в глинистых почвах;
- капиллярная вода, удерживаемая вокруг почвенных частиц силами поверхностного натяжения, способная подниматься по узким порам и каналам от уровня грунтовых вод и являющаяся основным источником воды для растений (в отличие от гигроскопической она легко испаряется).

Таким образом, почва состоит из трех фаз: твердой, жидкой и газообразной. В твердой фазе преобладают минеральные образования — первичные (кварц, полевые шпаты, слюда) и вторичные (каолинит, гидрослюда и др.). К этой же фазе относятся различные органические вещества, в том числе гумус, или перегной, а также почвенные коллоиды, имеющие органическое, минеральное или органоминеральное происхождение. Жидкую фазу почвы, или почвенный раствор, составляет вода с растворенными в ней органическими и минеральными соединениями, а также газами. Газовую фазу почвы составляет «почвенный воздух», включающий газы, заполняющие свободные от воды поры, а также газы, адсорбированные коллоидными частицами и растворенные в почвенном растворе.

Почвенный раствор — раствор химических веществ в воде, находящийся в равновесии с твердой и газообразной фазами почвы и заполняющий ее поровое пространство. Его можно рассматривать как гомогенную жидкую фазу, имеющую переменный состав. Состав почвенного раствора зависит от его взаимодействия с твердыми фазами в результате процессов осаждения-растворения, сорбции-десорбции, ионного обмена, комплексобразования, растворения газов почвенного воздуха, разложения животных и растительных остатков.

Химические элементы могут находиться в составе почвенного раствора в форме свободных ионов, аквакомплексов, гидроксокомплексов, комплексов с органическими и неорганическими лигандами, в виде ионных пар и других ассоциатов.

Знание доминирующей реакции и формы соединения позволяет прогнозировать миграцию как природных, так и техногенных элементов между компонентами биосферы.

Химические свойства элементов играют ведущую роль при миграции в земной коре, причем растворимость соединений имеет большое значение для главных элементов литосферы. Химические соединения с ионными связями в водных растворах диссоциируют и тогда мигрируют в форме ионов. Низкая растворимость кремний- и алюмоокислородных соединений в воде в условиях земной поверхности препятствует их активной миграции. Наиболее низкую растворимость имеют сульфиды переходных элементов. Соединения с преобладанием ковалентных связей иногда хорошо растворимы в воде, однако они слабо диссоциируют в водных растворах и мигрируют в виде комплексных ионов или комплексных радикалов.

Осаждение хорошо растворимых соединений и образование твердых фаз возможно только при упаривании природных растворов в условиях малого количества осадков и повышенной температуры. Для слабо растворимых соединений типа CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 выпадение в осадок контролируется произведением растворимости (ПР).

Разнообразие соединений любого из элементов обеспечивает сравнительную устойчивость химического состояния почв. Так, соединения фосфора представлены преимущественно ортофосфатами, но они могут находиться одновременно в виде различных соединений с кальцием, алюминием, железом, цинком, свинцом, марганцем. Кроме того, значительная часть фосфора представлена органическими соединениями и конденсированными фосфатами. Таким образом, сложность состава почв, большой набор химических соединений обуславливают возможность одновременного протекания различных химических реакций и способность твердых фаз почв поддерживать сравнительно постоянным состав почвенного раствора. Это свойство называют *буферностью* почв. При потреблении какого-либо элемента из почвенного раствора происходит частичное растворение твердых фаз и концентрация раствора восстанавливается. Если в почвенный раствор извне попадают дополнительные количества каких-либо соединений, то твердые фазы почв связывают такие вещества, вновь поддерживая постоянство состава почвенного раствора.

Количественными характеристиками состава и свойств почвенного раствора служат ионная сила, минерализованность, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал, титруемая кислотность (щелочность), активность и концентрация ионов, pH.

Щелочными считают почвы, водная суспензия которых имеет pH 7,5–8,0 или выше. Почвенные растворы разных типов почв имеют карбонатный, гидрокарбонатный, сульфатный, силикатный анионный состав с преобладанием среди катионов Ca, Mg, K, Na. Главную роль в создании щелочной среды играют карбонат натрия и карбонат кальция, которые создают кислотно-основную буферность и сравнительно высокую щелочность. Последняя неблагоприятно сказывается на химических и физических свойствах почв. Под действием щелочной среды почвы расплываются, теряют структур-

ность, а затем при высыхании сливаются в плотные, очень прочные глыбы, которые часто не поддаются действию плуга. Избыток легкорастворимых солей отрицательно сказывается на развитии растений, поскольку они повышают осмотическое давление почвенных растворов, а некоторые катионы и анионы токсичны для растений.

Присутствие в почвенном растворе хлоридов кальция, магния, натрия и калия и других легкорастворимых солей влияет на засоленность почв. *Засоление* — накопление в почвах легкорастворимых солей. В естественных условиях оно происходит за счет выпадения солей из засоленных грунтовых вод или в связи с эоловым привносом солей из морей, океанов и с территорий, где широко распространены соленые озера. В зависимости от степени минерализованности, которую находят как сумму сухих солей после выпаривания почвенного раствора (в мг/л), почвы классифицируют на пресные, солоноватые и соленые.

Важной характеристикой почвенного раствора является актуальная кислотность, которая характеризуется двумя показателями: активностью ионов H^+ (степень кислотности) и содержанием кислотных компонентов (количество кислотности). На величину pH почвенного раствора влияют свободные органические кислоты: винная, муравьиная, масляная, коричная, уксусная, фульвокислоты и др. Из минеральных кислот большое значение имеет угольная, на количество которой влияет растворение в почвенных водах углекислого газа.

Только за счет углекислого газа водородный показатель раствора может снижаться до 4–5,6. По уровню актуальной кислотности почвы классифицируются как:

| | | | |
|--------------|--------|----------------|---------|
| сильнокислые | pH 3–4 | слабощелочные | pH 7–8 |
| кислые | pH 4–5 | щелочные | pH 8–9 |
| слабокислые | pH 5–6 | сильнощелочные | pH 9–11 |
| нейтральные | pH 7 | | |

Избыточная кислотность токсична для многих растений. Уменьшение pH почвенного раствора вызывает увеличение подвижности ионов металлов, что обуславливает снижение активности ферментов, ухудшение свойств протоплазмы растений и ведет к повреждению корневой системы растений. Ионобменные свойства почвы связаны с процессом эквивалентного обмена находящихся в почвенном поглощающем комплексе катионов и анионов, взаимодействующих с твердыми фазами почвы раствора.

Основная часть обменных анионов: хлоридов, нитратов, молибдатов и других находится в почвах на поверхности гидроксидов алюминия и железа. Другие анионы, такие как фосфат-, арсенат- и сульфат-ионы, прочно поглощаются некоторыми компонентами твердых фаз почвы, не вытесняются в раствор при воздействии прочих анионов и поэтому содержатся в почвах в небольших количествах. Поглощение отрицательно заряженных ионов почвами в неблагоприятных условиях может приводить к накоплению ряда токсичных веществ.

Подвижные катионы находятся на обменных позициях глинистых минералов и органического вещества, при этом ионный состав зависит от типа почв. В тундровых, подзолистых, бурых лесных почвах, красноземах и желтоземах среди этих катионов преобладают ионы водорода и алюминия Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH}_2)^+$. В черноземах, каштановых почвах и сероземах обменные процессы представлены преимущественно катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , а в засоленных почвах — ионами Na^+ . Во всех почвах среди обменных катионов всегда есть небольшое количество катионов K^+ . В качестве обменных могут присутствовать в почвах и катионы тяжелых металлов (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и др.).

Практически в каждой почве происходят реакции окисления или восстановления химических соединений или элементов. Активными окислителями являются кислород, галогены, Fe^{3+} , Mn^{4+} , As^{3+} , Cr^{6+} , S^{6+} ; активными восстановителями — Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} . Окислительно-восстановительный потенциал (Ен) является важной геохимической константой природных растворов, определяющей способность к окислению или восстановлению ионов. Эта способность зависит от присутствия одного или нескольких компонентов, определяющих направление окислительно-восстановительных реакций: к ним относятся свободный кислород, органические соединения, сероводород, ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{4+} . При высоких окислительно-восстановительных потенциалах (порядка 0,5–0,7 В) практически все элементы с переменной валентностью приобретают высшие степени окисления, многие из них становятся малоподвижными и малодоступными растениям. Таковы ионы железа, меди, кобальта, серы, азота. Исключение составляет марганец, для перевода которого из Mn^{2+} в Mn^{7+} необходимы потенциалы 1,4–1,5 В, при том что максимально возможный электродный потенциал даже в наиболее аэрированных и малоувлажненных почвах редко превышает значения 0,6–0,7 В.

В переувлажненных почвах развиваются восстановительные процессы и потенциалы снижаются до $\pm 0,2$ В, что обусловлено деятельностью микроорганизмов, способных развиваться без доступа свободного кислорода и выделяющих в почву органические восстановленные соединения и свободный водород. В таких почвах элементы с переменной степенью окисления переходят в восстановленное состояние, становятся подвижными, выделяются метан CH_4 и другие углеводороды. Поэтому переувлажненные или орошаемые и затопляемые почвы служат одним из важнейших природных источников выделения в атмосферу метана и других углеводородов, вызывающих развитие «парникового» эффекта.

Удобным индикатором окислительно-восстановительного состояния среды может быть железо. Присутствие железа (II) говорит о наличии восстановительных процессов, а железа (III) (бурые, желтые, красноватые гидроксиды) — окислительных.

Таким образом, почва имеет сложный химический состав как по набору и количественному соотношению химических элементов, так и по формам их соединений.

В почвах одновременно протекает множество реакций, зачастую противоположно направленных, что обуславливает стабильность системы. В каж-

дой природной зоне формируются почвы, имеющие особый химический состав и режимы, хорошо согласованные с экологической обстановкой, соответствующие факторам почвообразования.

3.3.5. Техногенное воздействие на литосферу

Верхняя часть литосферы, которая непосредственно выступает как минеральная основа биосферы, в настоящее время подвергается все более возрастающему антропогенному воздействию. В эпоху бурного экономического развития, когда в процесс производства вовлечена практически вся биосфера планеты, человек стал «крупнейшей геологической силой». В результате техногенной активности в границах литосферы периодически происходили и происходят мощные экологические процессы (сдвиги, сели, обвалы, эрозия), которые имеют огромное значение для формирования экологических ситуаций в определенном регионе планеты, а иногда приводят к глобальным экологическим катастрофам. *Экологическая функция литосферы* выражается в том, что она является «базовой подсистемой биосферы» — вся континентальная и почти вся морская биота опирается на земную кору. Поэтому техногенное разрушение минимального слоя горных пород на суше или шельфе автоматически уничтожает биоценоз.

3.3.5.1. Литосфера как объект природопользования

Значительная доля антропогенных воздействий на литосферу связана с природопользованием. Природопреобразующая деятельность приводит к экологически опасному перераспределению вещества Земли — извлечение из недр и переработка огромного количества минерального сырья и углеводородного (твердого, жидкого и газообразного) топлива. При транспортировке, эксплуатации и переработке теряется значительная часть добытого. Так, при добыче каменного угля на поверхность извлекается огромное количество пустой породы, складываемой в терриконы.

Природные ресурсы — тела и силы природы, которые используются человеком для поддержания своего существования. К ним относятся солнечный свет, вода, воздух, почва, растения, животные, полезные ископаемые и все остальное, что не создано человеком, но без чего он не может существовать ни как живое существо, ни как производитель. Значительная часть потребляемых человечеством природных ресурсов связана с литосферой.

Природные ресурсы классифицируются в соответствии со следующими признаками:

- по их использованию: производственные (сельскохозяйственные и промышленные), здравоохранительные (рекреационные), эстетические, научные и др.;
- по принадлежности к тем или иным компонентам природы: земельные, водные, минеральные, животного или растительного мира и др.;
- по заменимости: заменимые (например, топливно-минеральные энергетические ресурсы можно заменить ветровой, солнечной энергией)

и незаменимые (кислород воздуха для дыхания или пресную воду для питья заменить нечем);

- по истощаемости: истощаемые и неисчерпаемые.

Неисчерпаемые (неистощимые) ресурсы — количественно неиссякаемая часть природных ресурсов (солнечная энергия, морские приливы, текущая вода, атмосфера, хотя при значительных загрязнениях она может переходить в категорию истощаемых).

Истощаемые — ресурсы, количество которых неуклонно уменьшается по мере их добычи или изъятия из природной среды. Они, в свою очередь, делятся на возобновимые (растительность, животный мир, вода, воздух, почва) и невозобновимые (минеральные). Поэтому в будущем человечеству потребуются поиск средств и методов более эффективного использования невозобновимых ресурсов, в том числе методов переработки вторичного сырья.

Степень применения и переработки многочисленных видов минерального сырья определяет прогресс и благосостояние общества. Темпы эксплуатации земных недр ускоряются из года в год. За последние 100 лет ежегодное потребление угля, железа, марганца и никеля увеличилось в 50–60 раз, вольфрама, молибдена, алюминия и калия — в 200–1000 раз. Уже сегодня воздействие человека на литосферу приближается к пределам, переход которых может вызвать необратимые процессы почти во всей поверхностной части земной коры. В процессе преобразования литосферы человек (по данным на начало 1990-х гг.) извлек 125 млрд т угля, 32 млрд т нефти, более 100 млрд т других полезных ископаемых. Распахано более 1500 млн га земель, заболочено и засолено 20 млн га. Эрозией за последние сто лет уничтожено 2 млн га, площадь оврагов превысила 25 млн га. Высота терриконов достигает 300 м, горных отвалов — 150 м, глубина шахт, пройденных для добычи золота, превышает 4 км (Южная Африка), нефтяных скважин — 6 км.

Таким образом, в значительной степени актуальность экологических проблем, связанных с литосферой, обусловлена тем, что последняя является средой всех минеральных ресурсов, одним из основных объектов антропогенной деятельности. Возникает проблема более рационального использования минеральных ресурсов, которую можно решить следующими методами:

- создание новых высокоэффективных способов геологической разведки полезных ископаемых, ресурсосберегающих методов добычи;
- комплексное использование минерального сырья;
- сокращение потерь сырья на всех этапах освоения и использования запасов недр, особенно на стадиях обогащения и переработки сырья;
- создание новых веществ, органический синтез минерального сырья.

Важная роль в рациональном использовании природных ресурсов принадлежит ресурсосберегающим технологиям, позволяющим обеспечить прежде всего энергетическую эффективность — соотношение между затрачиваемой энергией и объемом полезного продукта, получаемого при этих затратах. Поэтому основным принципом использования энергии должно быть соответствие качества и количества энергии поставленным задачам.

3.3.5.2. Загрязнение литосферы бытовыми и промышленными отходами

Другая серьезная природоохранная проблема, связанная с литосферой, — отходы. Они являются глобальным компонентом современного состояния взаимоотношений человек–природа. Основные виды отходов делятся на бытовые, отходы производства и производственного потребления.

1. Бытовые (коммунальные) твердые (в том числе твердая составляющая сточных вод — их осадок) отбросы, не утилизированные в быту, образующиеся в результате амортизации предметов быта и самой жизни людей (включая бани, прачечные, столовые, больницы и пр.). Для уничтожения бытовых отходов сооружают мощные мусоросжигательные установки или заводы, которые дают электроэнергию или пар, идущие на обогрев предприятий и жилья.
2. Отходы производства (промышленные) — остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся при производстве продукции. Они могут быть безвозвратными (улетучивание, угар, усушка) и возвратными, подлежащими переработке.
3. Отходы производственного потребления — непригодные для дальнейшего использования машины, механизмы, инструменты и др. Они могут быть сельскохозяйственными, строительными, производственными, радиоактивными. Последние весьма опасны и нуждаются в тщательном захоронении или дезактивации.

В последние годы увеличилось количество опасных (токсичных) отходов, способных вызывать отравления или иные поражения живых существ. Это прежде всего различные ядохимикаты, не использованные в сельском хозяйстве, отходы промышленных производств, содержащие канцерогенные и мутагенные вещества. В России к опасным отходам относят 10% массы твердых бытовых отходов, в США — 41%, в Великобритании — 3%, в Японии — 0,3%.

На территории многих стран имеются так называемые «ловушки», т. е. давно забытые захоронения опасных отходов, на которых со временем построили жилые дома и другие объекты и которые вызывают различные заболевания местного населения.

Так, в начале 1970-х гг. в американском городке Лав-Канал близ Ниагара-Фолс по неведомой причине участились случаи раковых заболеваний и врожденных пороков развития. Как оказалось, жилые дома и школа были построены на месте старой свалки, где в 1940-х гг. компания «Хукер Кемиклз» захоронила стальные бочки с различными химикатами, в том числе содержащими и диоксины. В 1953 г. место складирования засыпали землей, сверху уложили слой глины и начали строить жилые дома. Однако к началу 1970-х бочки проржавели, а их ядовитое содержимое просочилось в почву и подземные воды, загрязняя землю и воздух. Резкий рост заболеваемости не заставил себя долго ждать. В 1978 г. весь район объявили зоной бедствия, а его жителей — около 1000 семей — переселили в другие места. После этой и ряда аналогичных экологических катастроф во многих странах были созданы государственные организации, контролирующие производство, использование и утилизацию токсичных материалов.

К подобным «ловушкам» можно отнести и места проведения ядерных испытаний в мирных целях. Существующие проекты (отчасти реализованные) захоронения, а также подземные ядерные испытания могут инициировать так называемые наведенные землетрясения.

Промышленные и бытовые отходы могут оказаться чрезвычайно опасными для человека и природы, в особенности те из них, которые содержат суперэкоотоксиканты. Проблемы возникают не только при складировании или захоронении отходов, но и при их сжигании. Долгое время считалось, что термические технологии позволяют эффективно обезвреживать токсичные отходы с образованием нетоксичных веществ. Между тем данные последних лет свидетельствуют, что сжигание отходов — это источник постоянного поступления суперэкоотоксикантов, например диоксинов, в окружающую среду.

Проблема токсичных отходов исключительно актуальна для России. На территории страны на начало 1993 г. в отвалах, полигонах, хранилищах и свалках накоплено порядка 80 млрд т твердых бытовых и промышленных отходов. Из них токсичных и экологически опасных — более 1,1 млрд т (особую тревогу вызывают отходы I класса опасности — гальванические и нефтяные шламы, соединения ртути, хлорорганические вещества, хром и др.). Отсутствие на большинстве предприятий современных технологий по обезвреживанию таких отходов, необходимых мощностей и оборудования привело к тому, что из общего количества отходов I класса опасности полностью обезврежено только 7,4%.

В сельском хозяйстве существует проблема хранения и утилизации пришедших в негодность пестицидов и отходов животноводства. Общее количество запрещенных и пришедших в негодность пестицидов составляет 13,4 тыс. т. Их физическое состояние, неопределенность химического состава, не везде удовлетворительные условия хранения представляют опасность для природной среды и здоровья людей.

Серьезную проблему представляют свалки твердых бытовых отходов. В Российской Федерации ежегодно образуется более 140 млн м³ таких отходов, из них лишь около 5% перерабатывается, а остальные вывозятся на полигоны для хранения. Обеспечение экологической безопасности требует ужесточения требований к складированию и утилизации бытовых и промышленных отходов. Так, анализ шламов, образовавшихся после биологической очистки сточных вод при производстве хлорфенолов и гербицидов 2,4-Д и 2,4,5-Т на уфимском ПО «Химпром», показал, что в шламонакопителях накоплены сотни килограммов диоксинов и дибензофуранов.

Опасные ситуации в связи с существованием свалок промышленных отходов сложились и в других странах. Такие свалки являются хранилищем больших количеств диоксинов, ПАУ, соединений тяжелых металлов, которые попадают в почву и грунтовые воды. Источниками суперэкоотоксикантов являются установки по сжиганию токсичных отходов. Только в США общее количество опасных отходов, подвергшихся сжиганию, составляет более 4 млн т в год. Однако, несмотря на широкое распространение установок по сжиганию отходов (в частности, с использованием печей цементных

заводов), ни одна из технологий не соответствует требованиям экологической безопасности. Главный аргумент против технологий сжигания — загрязнение атмосферного воздуха токсичными веществами и создание новых, потенциально опасных отходов (летучая зола, шламы), требующих, в свою очередь, удаления на свалки. Многие специалисты считают, что печи для сжигания опасных отходов — это те же свалки, но представляющие еще большую экологическую угрозу.

Основные возражения против термических технологий связаны с выбросами диоксинов, которые образуются при сжигании любых органических отходов в присутствии хлора, хотя и в очень малых количествах. В наибольшей степени эта проблема изучена для мусоросжигающих заводов, перерабатывающих твердые бытовые отходы. Так, по данным Агентства по охране окружающей среды США, при сжигании 1 кг бытовых отходов в атмосферу выбрасывается около 40 мкг диоксинов. В отходящих газах печей МСЗ обнаружен 2,3,7,8-ТХДД в количестве 0,81–204 нг/кг. Исследования золы МСЗ № 2 и 3 Москвы показали наличие в ней 2,3,7,8-ТХДД на уровне 0,1–0,2 мкг/кг.

В процессе сжигания твердых отходов образуются и другие вещества, например, при сжигании хлороформа образуются хлорированные ароматические соединения и хлорированные ПАУ. Установлено, что если исходная смесь содержит пять веществ, то при сжигании образуется более 200 соединений, представляющих собой неполные продукты сгорания. В частности, диоксины могут образоваться в результате реакций, протекающих на поверхности катализаторов в зоне охлаждения дымовых газов в очистных устройствах.

Особую озабоченность вызывает наличие радиоактивных отходов. В общей сложности на территории Российской Федерации на АЭС хранится 80 тыс. м³ жидких отходов активностью 35 тыс. Ки и 12 тыс. м³ активностью 2 тыс. Ки. Большой объем радиоактивных отходов образуется при добыче урановых руд. При этом количество и состав отходов зависят от характеристики рудного сырья и технологии первичной переработки. Обычно при добыче 1 т урановой руды образуется до 1,5 т твердых и 0,2–0,4 м³ жидких радиоактивных отходов. Радиоактивные отходы образуются также в результате эксплуатации исследовательских атомных реакторов, применения радионуклидов в медицине, промышленности и сельском хозяйстве, в научных учреждениях. Всего в России на 1993 г. эксплуатировалось более 400 тыс. различных источников ионизирующих излучений.

3.3.5.3. Антропогенное воздействие на почву

Наибольшей антропогенной трансформации подвергается самый верхний, поверхностный горизонт литосферы в пределах суши и включает земли различной категории, из которых важнейшее значение имеет плодородная почва. Проблема влияния на почву результатов хозяйственной деятельности человека — одна из самых актуальных в наше время.

Почва — один из важнейших компонентов окружающей природной среды. Все основные ее экологические функции замыкаются на одном обоб-

щающем показателе — почвенном плодородии. Отчуждая с полей основной (зерно, корнеплоды, овощи и др.) и побочный урожай (солома, листья, ботва и др.), человек размыкает частично или полностью биологический круговорот веществ, нарушает способность почвы к саморегуляции и снижает ее плодородие. Даже частичная потеря гумуса и как следствие снижение плодородия не дает почве возможно выполнять в полной мере свои экологические функции, и она начинает деградировать, т.е. ухудшаются ее свойства. К деградации почв (земель) ведут и другие причины, преимущественно антропогенного характера.

В последние десятилетия человек стал причиной быстрой деградации почв, хотя потери почв имели место на протяжении всей человеческой истории. Во всех странах мира сейчас распахивают около 1,5 млрд га земель, а общие потери почв за историю человечества составили около 2 млрд га, т.е. потеряно больше, чем теперь распахивается, причем многие почвы перешли в разряд непригодных бросовых земель, восстановление которых или невозможно, или слишком дорого стоит.

Насчитывают несколько типов техногенных воздействий, которые могут вызвать разного уровня ухудшение состояния почв. В их числе:

- 1) эрозия (ветровая и водная);
- 2) вторичное засоление и заболачивание;
- 3) опустынивание;
- 4) отчуждение земель для промышленного и коммунального строительства;
- 5) химическое загрязнение.

Эрозия почв (от лат. *eros* — разъедание) — разрушение и снос верхних наиболее плодородных горизонтов и подстилающих пород ветром (*ветровая эрозия*) или потоками воды (*водная эрозия*). Земли, подвергшиеся разрушению в процессе эрозии, называют эродированными.

К эрозионным процессам относят также *промышленную эрозию* (разрушение сельскохозяйственных земель при строительстве и разработке карьеров), *военную эрозию* (воронки, траншеи), *пастбищную эрозию* (при интенсивной пастбе скота), *ирригационную* (разрушение почв при прокладке каналов и нарушении норм поливов) и др.

Эрозия оказывает существенное негативное влияние на состояние почвенного покрова, а во многих случаях разрушает его полностью, что приводит к уменьшению биологической продуктивности растений, к снижению качества и количества урожая.

Ветровая эрозия (дефляция) почв — процесс выдувания, переноса и отложения мельчайших почвенных частиц ветром. Интенсивность ветровой эрозии зависит от скорости ветра, устойчивости почвы, наличия растительного покрова, особенностей рельефа и от других факторов. Резко активизируют эрозионные процессы антропогенные факторы: уничтожение растительности, нерегулируемый выпас скота, неправильное применение агротехнических мер.

Различают местную (повседневную) ветровую эрозию (в виде поземок и столбов пыли при небольших скоростях ветра) и пыльные бури. Они возникают при очень сильных и продолжительных ветрах. Скорость ветра

достигает 20–30 м/с и более. Наиболее часто пыльные бури наблюдаются в засушливых районах (сухие степи, полупустыни, пустыни). Пыльные бури безвозвратно уносят самый плодородный верхний слой почв (они способны развеять за несколько часов до 500 т почвы с 1 га пашни), негативно влияют на все компоненты окружающей природной среды, загрязняя атмосферный воздух, водоемы, отрицательно влияют на здоровье человека. Одним из крупных пылевых очагов в России являются Черные земли Калмыкии.

Водная эрозия почв (земель) — разрушение почв под действием временных водных потоков. Как и в случае ветровой эрозии, условия для проявления водной эрозии создают природные факторы, а также производственная и иная деятельность человека. Различают следующие формы водной эрозии: плоскостную, струйчатую, береговую и овражную, которая наносит значительный вред окружающей природной среде и в первую очередь почвам. Овраги уничтожают ценные сельскохозяйственные земли, способствуют интенсивному смыву почвенного покрова, заиливают малые реки и водохранилища, создают густо расчлененный рельеф. Площадь оврагов только на территории Русской равнины составляет 5 млн га и продолжает увеличиваться. Экологический ущерб от оврагов огромен, подсчитано, что ежедневные потери почв из-за развития оврагов достигают 100–200 га.

Вторичное засоление и заболачивание почв. В процессе хозяйственной деятельности человек может усиливать природное засоление почв. Такое явление носит название вторичного засоления почв, происходящего вследствие искусственного изменения водно-солевого режима, чаще всего при неправильном орошении, реже — при неумеренном выпасе на лугах, при неправильном регулировании паводков, неправильном осушении территории и т.д. На орошаемых массивах существенными источниками солей могут быть оросительные воды и выпадение солей в почвенной толще из минерализованных грунтовых вод, уровень которых при орошении часто поднимается. При недостаточном дренаже вторичное засоление может иметь катастрофические последствия, так как обширные массивы земель становятся непригодными для земледелия из-за большого накопления солей в почвах, сопровождающегося загрязнением почв тяжелыми металлами, пестицидами, нитратами и др. Засоление почв ослабляет их вклад в поддержание биологического круговорота веществ. Исчезают многие виды растительных организмов, появляются новые растения галофиты (солянка и др.). Уменьшается генофонд наземных популяций в связи с ухудшением условий жизни организмов, усиливаются миграционные процессы.

Заболачивание почв наблюдается в сильно переувлажненных районах, например в Нечерноземной зоне России, на Западно-Сибирской низменности, в зонах вечной мерзлоты. Заболачивание почв сопровождается деградиционными процессами в биоценозах, появлением признаков оглеения и накоплением на поверхности неразложившихся остатков. Заболачивание ухудшает агрономические свойства почв и снижает производительность лесов.

Одним из глобальных проявлений деградации почв, да и всей окружающей природной среды в целом, является **опустынивание** — процесс необратимого изменения почвы и растительности, снижения биологической

продуктивности, который в экстремальных случаях может привести к полному разрушению биосферного потенциала и превращению территории в пустыню.

Всего в мире подвержено опустыниванию более 1 млрд га практически на всех континентах. На территории, подверженной опустыниванию, ухудшаются физические свойства почв, гибнет растительность, резко падает биологическая продуктивность, а следовательно, подрывается и способность экосистем восстанавливаться. «И если эрозию можно назвать недугом ландшафта, то опустынивание — это его смерть» (доклад ФАО ООН). Процесс этот получил столь широкое распространение, что явился предметом международной программы «Опустынивание».

Почвенный покров агроэкосистем необратимо нарушается при **отчуждении земель** для нужд несельскохозяйственного пользования: строительства промышленных объектов, городов, поселков, для прокладки линейно-протяженных систем (дорог, трубопроводов, линий связи), при открытой разработке месторождений полезных ископаемых и т. д. По данным ООН, в мире только при строительстве городов и дорог ежегодно безвозвратно теряется более 300 тыс. га пахотных земель. Конечно, эти потери в связи с развитием цивилизации неизбежны, однако они должны быть сокращены до минимума.

Для улучшения почвы в целях сельскохозяйственного производства проводят систему мероприятий, называемую *мелиорацией*. К мелиорации относятся: осушение, орошение, окультуривание пустошей, заброшенных земель и болот. Проведение мероприятий по коренной мелиорации часто приводит к столкновению интересов сельского хозяйства и органов охраны природы. Решение о проведении мелиорации должно приниматься лишь после составления комплексного экологического обоснования и сравнения краткосрочных выгод с долгосрочными народнохозяйственными затратами и экологическим ущербом.

3.3.5.4. Химическое и радиационное загрязнение почв

Поверхностные слои почв легко загрязняются. Большие концентрации в почве различных химических соединений — токсикантов пагубно влияют на жизнедеятельность почвенных организмов. При этом теряется способность почвы к самоочищению от болезнетворных и других нежелательных микроорганизмов, что чревато тяжелыми последствиями для человека, растительного и животного мира. Например, в сильнозагрязненных почвах возбудители тифа и паратифа могут сохраняться до полутора лет, тогда как в незагрязненных — лишь в течение двух-трех суток.

Опасными загрязнителями являются радионуклиды, которые, попадая в биосферу, вызывают многочисленные экологические последствия. В результате поверхностного стока радионуклиды могут скапливаться в понижениях, ложбинах и других аккумулятивных элементах рельефа. Нуклиды поступают в растения и энергично мигрируют по пищевым цепям. Почвенные микроорганизмы аккумулируют радиоактивные элементы, что хорошо

обнаруживается методом радиоавтографии. На этом принципе разрабатываются методы идентификации микробных популяций для диагностики геохимических провинций с высоким содержанием радионуклидов.

Изучение поведения радионуклидов имеет особое значение в связи с их попаданием в цепь «почва — растение — животное — человек». Видовые различия в содержании нуклидов в растениях обусловлены характером распределения корневых систем. По масштабам поступления радионуклидов в фитомассу растительные сообщества располагаются в следующий ряд: ковыльная степь > мятликово-овсянищевый луг > разнотравно-злаковый луг. Максимальное накопление радионуклидов наблюдается у растений семейства злаковых, затем следует разнотравье, менее всего нуклидов накапливают бобовые.

Химическое загрязнение почв может быть вызвано следующими причинами:

- 1) атмосферным переносом загрязняющих веществ (тяжелые металлы, кислые дожди, фтор, мышьяк, пестициды);
- 2) сельскохозяйственным загрязнением (удобрения, пестициды);
- 3) наземным загрязнением (отвалы крупнотоннажных производств, отвалы топливно-энергетических комплексов);
- 4) загрязнением нефтью и нефтепродуктами (поведение этих продуктов подробно рассмотрено в разд. 2.3.2.1).

Ниже рассмотрено поведение в почве наиболее распространенных и значимых по воздействию на биосферу загрязнителей.

3.3.5.4.1. Устойчивость почв к загрязнению

Почвы существенно различаются по **устойчивости к химическому загрязнению**. Аккумуляция поступающих веществ зависит от свойств почвы: содержания гумуса, механического состава, карбонатности, реакции среды, емкости поглощения, водного режима, строения почвенного профиля, а также наличия почвенно-геохимических барьеров, способных задерживать загрязняющие вещества.

Выделяют следующие *геохимические барьеры*:

- 1) биогеохимические, вызванные интенсивным закреплением значительного числа макро- и микроэлементов живыми организмами;
- 2) механические, возникающие при изменении скорости воздушных или водных потоков и вследствие фильтрационных эффектов. Роль механического барьера могут исполнять пористые известняковые породы, песчаные и глинистые прослои в толще породы и т.п.;
- 3) физико-химические, увеличивающие или уменьшающие подвижность элементов за счет изменения степени окисления и адсорбции, образования гидроксидов, сульфидов и т.п. Различают барьеры окислительные, восстановительные, глеевые, восстановительные сульфидные, сульфатно-карбонатные, щелочные, кислые, испарительные, адсорбционные, термодинамические.

Все техногенные вещества, являющиеся химическими загрязнителями, можно объединить в две группы:

- педохимические, способные влиять на кислотно-основные или окислительно-восстановительные условия в почвах (минеральные кислоты, щелочи, карбонаты, сероводород, метан);
- биохимически активные, действующие непосредственно на живые организмы (тяжелые металлы, пестициды). Опасность накопления техногенных веществ этой группы увеличивается при высоком содержании гумуса и высокой сорбционной способности.

В работах В. С. Аржановой и П. В. Елпатьевского [1981, 1985] показана важная роль гумусового горизонта как физико-химического барьера для поллютантов, а также как арены изменения форм миграции. Специфику геохимических процессов в гумусовом горизонте почв обуславливают процессы превращения органических соединений. Гуминовые вещества выполняют роль естественных детоксикантов. Гумусовые кислоты связывают в воде и почве в прочные комплексы широкий набор химических объектов — ионы металлов, органические экотоксиканты и др. (рис. 3.18). Известно, что наиболее активен свободный токсикант; связанное вещество не так опасно, поскольку теряет биодоступность. Во всех моделях биогеохимических циклов загрязняющих веществ, которые создают для того, чтобы оценить опасность, скорость накопления и время жизни ядов в окружающей среде, обязательно надо учитывать их взаимодействие с гумусовыми кислотами. Оно коренным образом меняет и химическое, и токсикологическое поведение вредных веществ.

Геохимические барьеры не остаются вечно неизменными; по мере накопления на них различных веществ возможно разрушение исходных и образование новых барьеров. Например, первоначально иллювиальный карбонатный горизонт формируется в результате миграции кальция или интенсивного поступления CO_2 ; при этом образуется кальцит. Далее горизонт кальцита выступает как щелочной карбонатный барьер для большой группы элементов.

При поступлении вредных компонентов в составе газопылевых выбросов растительный покров является барьером, задерживающим техногенные потоки. Загрязненные воды проходят через почву, очищаются от техногенных продуктов, но сама почва в результате загрязняется. Компоненты

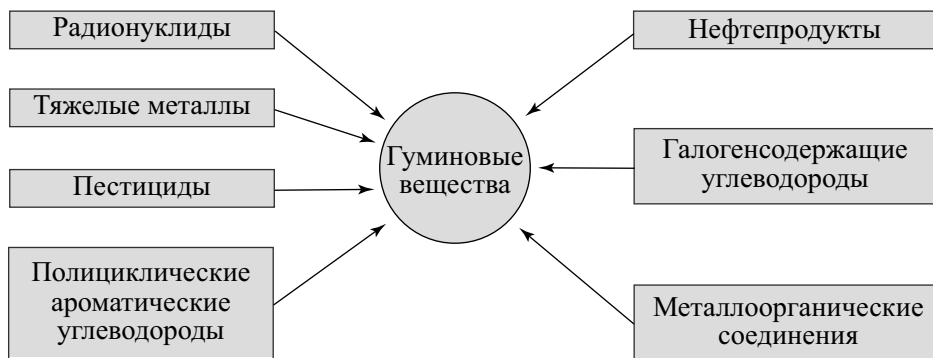


Рис. 3.18. Набор экотоксикантов, связываемый гуминовыми веществами

техногенного потока, не задержанные почвой, проникают в нижележащие горизонты, достигают уровня почвенно-грунтовых вод и загрязняют их. Однако в водоносном горизонте и над ним продолжают действовать геохимические барьеры различного типа.

Мощные техногенные потоки могут разрушать геохимические барьеры, создавать новые и вызывать коренные изменения в системе сопряженных ландшафтов, образуя (по А. И. Перельману) «техногенные геохимические барьеры». Техногенные барьеры можно создавать, усиливая некоторые природные барьеры или формируя новые на пути техногенных потоков.

3.3.5.4.2. Загрязнение почв пестицидами

Один из преобладающих путей загрязнения почв — сельскохозяйственная деятельность человека. Среди загрязнителей ведущими являются пестициды. Их строение рассмотрено в разд. 2.3.2.5.

Как уже указывалось, пестициды — это химические вещества, применяемые для уничтожения тех или иных вредных организмов. Рассмотрим их классификацию более подробно. В зависимости от направления использования они подразделяются на несколько групп.

1. *Гербициды* (диурон, симазин, атразин, монурон и др.) — для борьбы с сорными растениями.
2. *Альгициды* (сульфат меди и его комплексы с алканоаминами, акролеин и его производные) — для борьбы с водорослями и другой водной растительностью.
3. *Арборициды* (каяфенон, кусагард, фанерон, ТХАН, трисбен, лонтрел и др.) — для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности.
4. *Фунгициды* (цинеб, каптан, фталан, додин, хлорталонил, беномил, карбоксин) — для борьбы с грибковыми болезнями растений.
5. *Бактерициды* (соли меди, стрептомицин, бронопол, 2-трихлорметилб-хлорпиридин и др.) — для борьбы с бактериями и бактериальными болезнями.
6. *Инсектициды* (ДДТ, линдан, дильрин, альдрин, хлорофос, дифос, карбофос и др.) — для борьбы с вредными насекомыми.
7. *Акарициды* (бромпропилат, дикофол, динобутон, ДНОК, тетрадифон) — для борьбы с клещами.
8. *Зооциды* (родентициды, ратициды, авициды, ихтиоциды) — для борьбы с вредными позвоночными: грызунами (мыши и крысы), птицами и сорной рыбой.
9. *Лимациды* (метальдегид, метиокарб, трифенморф, никлосамид) — для борьбы с моллюсками.
10. *Нематоциды* (ДД, ДДБ, трапекс, карбатион, тиазон) — для борьбы с круглыми червями.
11. *Афициды* — для борьбы с тлями.

К пестицидам относятся также химические средства стимулирования и торможения роста растений, препараты для удаления листьев (дефолианты) и подсушивания растений (десиканты).

Собственно пестициды (действующие начала) — природные или чаще всего синтетические вещества, применяющиеся не в чистом виде, а в виде различных комбинаций с разбавителями и поверхностно-активными веществами (ПАВ). Ассортимент их постоянно обновляется, что связано с необходимостью создания более эффективных и безопасных для людей и окружающей среды пестицидов, а также развитием у насекомых, клещей, грибов и бактерий резистентности при длительном применении одних и тех же пестицидов.

Основными характеристиками пестицидов являются активность по отношению к целевым организмам, избирательность действия, безопасность для людей и окружающей среды. Активность пестицидов — это способность проникать в организм, передвигаться в нем к месту действия и подавлять жизненно важные процессы. Избирательность зависит от различий в биохимических процессах у организмов разных видов, а также от применяемых доз. Экологическая безопасность пестицидов связана с их избирательностью и способностью сохраняться какое-то время в среде, не теряя своей биологической активности. Многие пестициды токсичны для людей и теплокровных животных.

Химические соединения, применяемые в качестве пестицидов, относятся к следующим классам: фосфорорганические соединения, хлорпроизводные углеводороды, карбаматы, хлорфенольные кислоты, производные мочевины, амиды карбоновых кислот, нитро- и галогенфенолы, динитроанилины, нитродифениловые эфиры, галогеналифатические и алифатические кислоты, арилоксиалканкарбоновые кислоты, ароматические и гетероциклические кислоты, производные аминокислот, кетоны, пяти- и шестичленные гетероциклические соединения и др.

Применение пестицидов в сельском хозяйстве способствует повышению его продуктивности и снижению потерь, однако сопряжено с возможностью остаточного попадания пестицидов в продукты питания и экологической опасностью. Например, накопление пестицидов в почве, попадание их в грунтовые и поверхностные воды, нарушение естественных биоценозов, вредное влияние на здоровье людей и фауну.

Наибольшую опасность представляют стойкие пестициды и их метаболиты, способные накапливаться и сохраняться в природной среде до нескольких десятков лет. При определенных условиях из метаболитов пестицидов образуются метаболиты второго порядка, роль, значение и влияние которых на окружающую среду во многих случаях остаются неизвестными. Последствия неумеренного применения пестицидов могут быть самыми неожиданными, а главное, биологически непредсказуемыми. Поэтому за ассортиментом и техникой применения пестицидов установлен жесткий контроль.

Основная часть пестицидов, используемых в растениеводстве, поступает в почву, поэтому ей принадлежит главная роль в детоксикации их остатков. В почве происходит перераспределение пестицидов между газообразной, жидкой и твердой фазами. Если пестициды вносят в виде порошка или в гранулированной форме, то перераспределению их между фазами почвы предшествует процесс растворения.

Обычно в процесс трансформации и рассеивания вовлекается преимущественно растворенная фаза пестицидов, находящаяся в почвенном растворе, хотя часть вещества может мигрировать и с твердым стоком, и в газообразной форме по воздуху.

Большинство почвенных частиц обладает гидрофобными свойствами, так как состоят из почвенного гумуса или покрыты тонкой органической пленкой этого специфического полимерного органического вещества. Поэтому твердая фаза почвы обладает повышенной сорбционной способностью по отношению ко многим гидрофобным органическим пестицидам. Сорбция почвой, т.е. поглощение пестицидов из почвенного раствора поверхностью твердых частиц, — это основной процесс, от которого зависит судьба пестицидов в окружающей среде. Сорбция молекул пестицидов почвенным поглощающим комплексом осуществляется за счет низкоэнергетических (ван-дер-ваальсовы, водородные, ионные) и высокоэнергетических ковалентных (химических) связей.

Во всех процессах трансформации, происходящих в почве, участвуют в основном пестициды, растворенные в почвенном растворе, а также сорбированные поверхностью почвенных частиц под действием низкоэнергетических связей, и поэтому легко десорбируемые молекулами воды и компонентами почвенного раствора. Эта часть пестицидов является *легкодоступной* для микробиологических и химических превращений и оказывает наибольшее токсическое действие на микроорганизмы и другую почвенную биоту. Поэтому при высоких концентрациях пестицидов в почве, когда концентрации легкодоступного пестицида превышают порог токсичности данного вещества для растений, микроорганизмов-деструкторов и другой почвенной биоты, рост и развитие этих живых организмов, а также скорость трансформации пестицидов замедляются или прекращаются.

Определенная часть сорбированных молекул пестицидов проникает в глубь микропор почвенных частиц. Скорость десорбции этих молекул водой замедляется. Часть сорбированного пестицида остается обратимо сорбированной. Не находясь в прямом контакте с почвенными микроорганизмами, она не оказывает на них прямого токсического действия. Однако обратимо сорбированный пестицид остается потенциально доступным для микробиологической трансформации. По мере разложения микроорганизмами легко доступного пестицида в почвенный раствор высвобождается и трансформируется обратимо сорбированный пестицид. Все это называется экстрагируемым пестицидом. Обратимо сорбированный пестицид объединяет легкодоступную и потенциально доступную часть и представляет потенциальную опасность для окружающей среды.

В почве всегда присутствует также связанный пестицид — часть вещества, не способного экстрагироваться органическими растворителями. Обычно его присутствие доказывают путем обработки почвенного гумуса растворами щелочей и извлечением неизмененных молекул пестицидов или продуктов их трансформации. Связанный пестицид представлен молекулами, либо прочно сорбированными (химически связанными) твердой фазой почвы (обычно почвенным гумусом), либо находящимися в самых мелких

микропорах почвенных частиц достаточно глубоко от поверхности. Таким образом, принято считать, что связанные пестициды практически не токсичны для почвенной биоты и почти не доступны для разложения под действием микроорганизмов. Исчезновение связанных пестицидов происходит в результате их медленной десорбции или в ходе трансформации самого гумуса. Поэтому связанные пестициды способны сохраняться в почве длительное время (годы и десятилетия). Считается, что они малоопасны с точки зрения загрязнения окружающей среды, однако вероятность высвобождения подобной формы пестицидов в окружающую среду все же существует.

Трансформация пестицидов в почве приводит к их детоксикации. Под **детоксикацией** пестицида в почве понимают процесс снижения токсичности ксенобиотика (острой и потенциальной) по отношению к растениям и почвенной биоте, который происходит в результате уменьшения концентрации обратимо сорбированного пестицида до достижения предельно допустимого уровня.

Можно выделить следующие основные факторы, влияющие на скорость детоксикации пестицида в почве: свойства самого ксенобиотика (микробиологическая устойчивость, способность сорбироваться и связываться почвой), свойства почвы (микробная биомасса, присутствие специфических микроорганизмов-деструкторов, сорбционные свойства, pH, содержание гумуса и глинистых минералов), климатические условия (температура и влажность почвы), насыщенность кислородом, исходная концентрация химиката.

Детоксикация пестицидов в почве осуществляется в ходе двух основных параллельно протекающих процессов: микробиологической трансформации и химической (связывание обратимо сорбированных молекул пестицидов твердой фазой почвы в результате химического взаимодействия исходных молекул или их продуктов превращения с активными группами гумуса), а также вследствие постепенного проникновения сорбированных молекул пестицидов во все более глубокие слои почвенного органического вещества.

В зависимости от свойств пестицида и условий среды превалирует либо тот, либо другой процесс, при этом первоначальная фаза относительно быстрого течения процесса сменяется медленной стадией, длящейся иногда долгие годы.

При разложении пестицидов реализуется набор превращений, описанный в разд. 2.4.2.1 и 2.4.2.2. Их детоксикация происходит в ходе следующих процессов:

- полная деградация пестицида до конечных простых продуктов CO_2 , H_2O , NH_3 (т.е. минерализация);
- трансформация пестицида в продукты (метаболиты), менее токсичные;
- трансформация пестицида в продукты, способные прочно связываться почвенным поглощающим комплексом.

Под действием пестицидов или других токсичных соединений со временем происходит постепенное снижение их токсического действия. Это явление носит название «адаптация микроорганизмов» — ответная реакция на воздействие экзогенных веществ, приводящая к повышению активности ферментных систем, ответственных за метаболизм этих веществ. При этом

возможна детоксикация ксенобиотика либо в ходе превращения его в другое соединение, часто более полярное (например, продукта ацилирования или конъюгирования с глицерофосфатом или глюкуроновой кислотой), либо в результате его полного разложения до конечных нетоксичных продуктов. Микроорганизмы, с участием которых протекают подобные процессы, называют микроорганизмами-деструкторами. Одни микроорганизмы способны разрушать пестицид в соокислительных условиях, т. е. используя в качестве основных ростовых и энергетических субстратов другие источники углерода (или косубстраты). В других случаях микроорганизмы способны использовать пестицид в качестве единственного источника углерода и энергии. В настоящее время в мире выделены сотни микроорганизмов, способных использовать в качестве ростовых субстратов многие токсичные органические соединения, такие как хлоранилины, хлорфенолы, нитроароматические соединения, гексахлорциклогексан и др. Однако следует учитывать, что такие микроорганизмы могут расти в присутствии относительно невысоких концентраций этих веществ в растворе, обычно менее 100–200 мг.

В разложении пестицида микроорганизмами, как указывалось выше, участвуют ферменты или ферментные системы. Наиболее распространенной реакцией разложения многих пестицидов является гидролиз молекул — расщепление химических связей под действием молекул воды (разд. 2.4.2.2.3).

Эти реакции катализируются гидролазами — внеклеточными ферментами, обладающими сравнительно низкой субстратной специфичностью, т. е. способные разлагать сходные по структуре соединения с более или менее близкими скоростями. Эти ферменты синтезируются большинством микроорганизмов. Поэтому многие пестициды с эфирными, тиоэфирными, амидными, карбаматными и тиокарбаматными связями обладают сравнительно низкой персистентностью (устойчивостью) в воде и почве.

Реализуются также процессы гидроксирования, дегалогенирования (восстановительное дегалогенирование, гидролитическое дегалогенирование, дегидродегалогенирование), дезалкилирования, метилирования и восстановления. Это обычно приводит к потере токсичности пестицидов, так как образующиеся вещества обладают способностью прочно связываться почвенным органическим веществом за счет образования химических связей.

Основные реакции, приводящие к разложению большинства пестицидов в аэробных условиях — окисление молекулы. Они осуществляются под действием дегидрогеназ и оксигеназ — ферментов с достаточно высокой субстратной специфичностью. Важнейшими окислительными реакциями являются реакции, приводящие к разрыву ароматического кольца. Необходимым этапом, предшествующим разрыву ароматического кольца, является дигидроксирование — введение в кольцо двух гидроксильных групп в *орто*- или *пара*-положение друг к другу. Как правило, образование дигидроксилированных производных ароматического кольца и его расщепление — самая медленная стадия, после которой продукты расщепления довольно быстро утилизируются микроорганизмами.

Важной группой реакций является конъюгирование молекул пестицида с природными молекулами (сахарами, аминокислотами и активными груп-

пами гуминовых кислот) (разд. 2.4.2.1, 2.4.2.2.4). В ходе этих реакций происходят химическое связывание и детоксикация пестицида в клетках живых организмов и в почве.

Многие пестициды могут разлагаться и трансформироваться одновременно различными микроорганизмами разными путями, а иногда такие различные ферментные системы присутствуют в одной микробной клетке.

Большинство синтетических пестицидов по своей химической структуре в значительной мере отличаются от природных соединений. Поэтому они оказываются довольно персистентными к действию микроорганизмов, присутствующих в воде или почве. Особенно устойчивы ароматические соединения, содержащие такие редко встречающиеся в природе заместители, как Cl, F, CF₃, NO₂. Для их разложения требуется наличие у микроорганизмов специфических ферментов или ферментных систем. Поэтому, чем сильнее соединения отличаются от природных соединений, тем медленнее происходит их разложение.

3.3.5.4.3. Загрязнение почв минеральными удобрениями

В природном биоценозе господствует естественный круговорот веществ: минеральные вещества, забираемые растениями из почвы, после отмирания растений снова возвращаются в нее. В результате отчуждения урожая для собственного потребления или на продажу система нарушается, поэтому в пахотных почвах приходится пополнять запас химических элементов и/или их соединений путем внесения минеральных и органических удобрений. С помощью удобрений и мелиоративных приемов удается значительно улучшить физические свойства почв, их химический состав, повысить плодородие. В этом случае говорят об окультуривании почв.

Удобрения подразделяют на минеральные, добытые из недр или промышленно полученные химические соединения, и органические составляющие (перегной, навоз, торф, птичий помет, компосты и др.), способствующие развитию полезной микрофлоры почвы и повышающие ее плодородие. Удобрения содержат основные элементы питания (азот, фосфор, калий) и важные для жизнедеятельности микроэлементы (медь, бор, марганец и др.). Однако часто удобрения вносят в количествах, не сбалансированных с потреблением сельскохозяйственными растениями, кроме того, их теряют при производстве, транспортировке и хранении, поэтому они становятся мощными источниками загрязнения почв, сельскохозяйственной продукции, почвенных грунтовых вод, а также естественных водоемов, рек, атмосферы. Экологические последствия этих нарушений в наибольшей степени проявляются в водной среде, в частности при формировании эвтрофии, которая возникает при смыве с почв избыточного количества азота, фосфора и других элементов.

Из азотных, суперфосфатных и других типов удобрений в почву в больших количествах мигрируют нитраты, сульфаты, хлориды и другие соединения. Например, фосфорные удобрения являются источником загрязнения фтором, мышьяком, естественными радионуклидами (ураном, торием, радием). Существенное количество тяжелых металлов попадает в почвы и с органическими удобрениями (торфом, навозом).

Переудобрение приводит к высоким содержаниям нитратов в питьевой воде и некоторых культурах (корнеплодах и листовых овощах). Сами по себе нитраты относительно нетоксичны. Однако бактерии, обитающие в организме человека, могут превращать их в гораздо более токсичные нитриты. Последние способны реагировать в желудке с аминами (например, из сыра), образуя весьма канцерогенные нитрозоамины (схема 1.7). Вторая опасность повышенных доз нитритов связана с развитием цианоза у грудных и маленьких детей. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) допускает содержание нитратов в продуктах до 300 мг на 1 кг сырого вещества.

В последнее время выявлен еще один неблагоприятный аспект неумеренного потребления нитратов. Оказалось, что большое количество их снижает содержание кислорода в почве, а это способствует повышенному выделению в атмосферу двух парниковых газов — оксидов азота и метана.

Таким образом, избыточное вовлечение удобрений опасно. Для снижения негативных последствий загрязнения почв и ландшафтов различными элементами целесообразно разрабатывать и применять комплекс агротехнических, агролесомелиоративных и гидротехнических приемов в сочетании с интенсификацией природных механизмов очистки. Кроме того, необходима организация системы контроля за химическим составом минеральных удобрений на содержание токсичных соединений, в том числе и тяжелых металлов.

3.3.5.4.4. Загрязнение почв тяжелыми металлами

Почва занимает центральное место в экосистемах как аккумулирующая тяжелые металлы (в формах от ионов до металлоорганических соединений) среда (рис. 3.19).

Самым мощным источником загрязнения почв различными формами тяжелых металлов в России являются комбинаты цветной металлургии. Вокруг крупных предприятий цветной металлургии образуются сильные техногенные аномалии, отличающиеся повышенным содержанием соответствующих металлов в почве.

Основная масса выбросов осаждается в непосредственной близости от источника загрязнения. Теоретически техногенные аномалии представляют систему концентрических колец, в которых концентрация поллютанта убывает от центра к периферии. В реальной природной обстановке форма и размеры зон загрязнения существенно отличаются от теоретических; обычно наблюдается неплохая корреляция формы и размеров зон загрязнения с конфигурацией «розы ветров» (рис. 3.20).

Зона максимального содержания тяжелых металлов мощных предприятий цветной металлургии расположена, как правило, на расстоянии до 5 км от источника, а зоны повышенных содержаний — на расстоянии до 20–50 км. Далее содержание загрязнителя убывает до значений местного фона. При этом в малобуферных ландшафтах в зонах максимального загрязнения нередко формируется «техногенная пустыня» — территория сильноэродированная, лишенная верхнего гумусового горизонта и растительности. Вокруг промышленных предприятий меньшей мощности зона максимального загрязнения простирается на расстояние до 1–2 км.

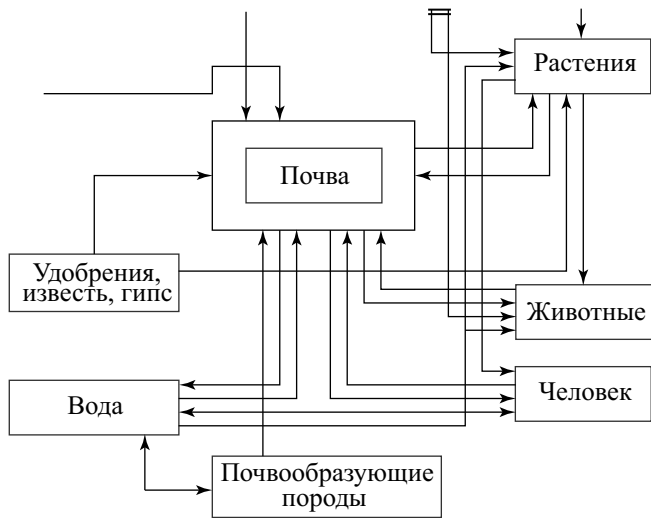


Рис. 3.19. Возможные пути поступления в почву различных форм тяжелых металлов

Локальные техногенные геохимические аномалии образуются также вокруг предприятий, которые перерабатывают сырье, содержащее металлы и другие загрязняющие вещества в виде примесей. Так, геохимические аномалии меди, цинка, свинца появляются вокруг суперфосфатных заводов. Вокруг крупных тепловых электростанций образуются зоны загрязнения металлами до 10–20 км в диаметре. Любые городские территории являются областями загрязнения тяжелыми металлами.

Сильное загрязнение тяжелыми металлами обнаружено вблизи автострад. Следует отметить, что за последние годы поменялся состав загрязнителей. Так, до начала XXI в. основным поллютантом — металлом, связанным с автотранспортной деятельностью, был свинец. Ширина придорожных аномалий свинца в почве достигала 100 м и более. Однако запрет на использование соединений свинца (тетраэтилсвинец и др.) в качестве антидетонационных добавок к бензину привел к резкому сокращению его

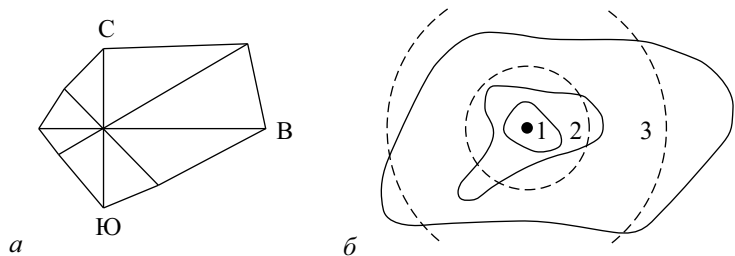


Рис. 3.20. Пример распределения меди в почве вокруг предприятия цветной металлургии: а – «роза ветров»; б — зоны загрязнения (1, 2, 3): --- теоретические, — реальные

выбросов в окружающую среду и соответственно к уменьшению аккумуляции в почве. В настоящее время основные металлы-загрязнители, связанные с автотранспортом, — цинк, кадмий, медь.

Одним из ведущих источников поступления тяжелых металлов в почву является сельское хозяйство (табл. 3.15).

Распределение металлов в почвенном профиле. Характер вертикального распределения тяжелых металлов в почвах естественных и техногенных ландшафтов существенно различается. Для техногенных территорий независимо от типа почвы характерен регрессивно-аккумулятивный тип распределения, проявляющийся в накоплении металлов в верхнем гумусовом горизонте почвы и резком понижении их содержания в нижележащих горизонтах. Период полуудаления (т.е. удаления половины от начальной концентрации) тяжелых металлов значительно варьирует для разных элементов, но составляет весьма продолжительные периоды: для Zn — от 70 до 510 лет; для Cd — от 13 до 110 лет; для Cu — от 310 до 1500 лет и для Pb — от 740 до 5900 лет [по Кабата–Пендиас, 1989].

В целом на характер перераспределения тяжелых металлов в профиле почв оказывает влияние комплекс факторов: гранулометрический состав почв, реакция среды, содержание органического вещества, катионообменная способность, наличие геохимических барьеров, дренаж, интенсивность биологического поглощения.

Гранулометрический состав оказывает непосредственное влияние на закрепление тяжелых металлов и их высвобождение; почвы тяжелого гранулометрического состава прочнее связывают металлы и поэтому последние меньше попадают в растения или грунтовые воды.

Почвы песчаные, малогумусные устойчивы против загрязнения; это значит, что они слабо связывают тяжелые металлы, легко отдают их растениям или пропускают их через себя с фильтрующимися водами. На таких почвах возрастает опасность загрязнения подземных вод и накопления поллютантов в растениях.

В процессах миграции загрязняющих веществ особое место занимает комплексобразование. Многие органические вещества, связывая ионы металлов в комплексы, способствуют их стабилизации и расширенному переносу в растворенном состоянии. Растворимые комплексы с органическими

Таблица 3.15. Сельскохозяйственные источники загрязнения почв тяжелыми металлами

| Элемент | Поступление металлов, мг/кг сухой массы | | | | | |
|---------|---|--------------------------|------------|------------------------|-----------------------------|---------------|
| | при орошении сточными водами | с фосфатными удобрениями | с известью | с азотными удобрениями | с органическими удобрениями | с пестицидами |
| Cu | 50–3300 | 1–300 | 2–125 | 1–15 | 2–60 | 12–50 |
| Pb | 50–3000 | 7–225 | 20–1250 | 2–27 | 6,6–15 | 60 |
| Zn | 700–49 000 | 50–1450 | 10–450 | 1–42 | 15–250 | 1,3–25 |

соединениями образует большинство металлов. К ним прежде всего необходимо отнести комплексы, образуемые гуминовыми веществами и другими органическими кислотами с двух- и трехвалентными металлами. Роль гуминовых веществ в переносе металлов в растворенном состоянии велика. Например, миграционная способность железа в форме, связанной с различными органическими компонентами почвенных растворов, на 1–2 порядка и более превосходит миграционную способность ионных форм железа. От 50 до 75% марганца, никеля, кобальта переносят в составе органических соединений речные воды.

Образование металлоорганических комплексов иногда имеет положительное биологическое значение, так как, с одной стороны, способствует деактивизации избыточного количества активных ионов тяжелых металлов, а с другой — благоприятствует растворению труднодоступных соединений, содержащих биологически важные элементы.

Миграционная способность микроэлементов в форме комплексных соединений безгранична: она лимитируется устойчивостью самого соединения, возможностью конкуренции со стороны другого элемента, дающего более стойкий комплекс (конкурентное комплексообразование), pH, ионной силой раствора, составом лигандов, наличием и составом неорганических анионов.

К числу важнейших минеральных компонентов почв, связывающих тяжелые металлы, относятся силикаты и алюмосиликаты, оксиды, гидроксиды и минералы — соли. Так называемые первичные почвенные минералы представлены зернами относительно крупного размера. Многие из них являются источником ряда микроэлементов. Наиболее распространенный минерал в почвах — кварц. Он составляет до 50–90% твердых фаз почвы. Карбонаты (кальцит, доломит) и минералы средне- и легкорастворимых солей являются главными компонентами почв в зонах с малым увлажнением (так называемые аридные) и второстепенными (акцессорными) в зонах с избыточным увлажнением (гумидные). Оксиды и гидроксиды металлов, часто в неокристаллизованной форме, характерны для гумидных регионов.

Катионообменная способность зависит от минералогического состава глинистой фракции, представленной смесью различных глинистых минералов: слоистые алюмосиликаты, оксиды и гидроксиды различных элементов. К глинистым минералам относят каолиниты, смектиты, иллиты, хлориты, вермикулиты. Способность глинистых минералов стехиометрически связывать катионы металлов, обменивая их на другие катионы, называют емкостью катионного обмена. Чем выше емкость катионного обмена, тем больше тяжелых металлов удерживает почва и тем меньше тяжелых металлов поступает в растения и живые организмы. Катионообменная способность зависит также от количества органического вещества в почве. Подвижность элементов в значительной степени зависит от кислотноосновных и окислительно-восстановительных условий в почвах.

Накопление слабоподвижных соединений элементов, присутствующих в малых количествах, свойственно нейтральным почвам с высоким содержанием гумуса, черноземам и лугово-черноземным почвам. В нейтральных почвах подвижны соединения цинка, ванадия, мышьяка, селена, которые

могут выщелачиваться при сезонном промывании почв. Накопление подвижных, особо опасных для биоты соединений элементов зависит от водного и воздушного режимов почв: наименьшая аккумуляция их наблюдается в водопроницаемых почвах промывного режима, увеличивается она в почвах с непромывным режимом и максимальна в почвах с выпотным режимом. При испарительной концентрации и щелочной реакции могут накапливаться селен, мышьяк, ванадий в легкодоступной форме, а в условиях восстановительной среды — ртуть в виде метилированных соединений.

В кислых почвах с преимущественно окислительными условиями (подзолистые с хорошим дренажом) такие элементы, как ртуть и кадмий, образуют легкоподвижные соединения, но большая группа элементов в этих условиях слабоподвижна (свинец, мышьяк, селен) и практически недоступна растениям и другим живым организмам. Если в составе загрязняющих веществ присутствуют соединения серы, то в восстановительных условиях могут образовываться малоподвижные сульфиды.

В заболоченных почвах молибден, ванадий, мышьяк, селен присутствуют в малоподвижных формах. По мере уменьшения кислотности опасность загрязнения почв тяжелыми металлами увеличивается.

В пределах почвенного профиля техногенный поток веществ встречает ряд почвенно-геохимических барьеров. К ним относятся карбонатные, гипсовые, солонцовые, глеевые, иллювиальные горизонты (иллювиально-железисто-гумусовые, иллювиальные кольятированные). Наличие барьерных функций в иллювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв, или в глеевых горизонтах торфяно-глеевых почв подтверждается накоплением различных микроэлементов в условиях нормального геохимического фона в незагрязненных ландшафтах. Так, для иллювиальных горизонтов характерно накопление меди, никеля, а для глеевых — также хрома и ванадия. Накоплению ряда металлов в неподвижных и слабоподвижных соединениях способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с полуторными оксидами, образование слаборастворимых органоминеральных комплексов. Присутствие в составе илистой фракции монтмориллонита, неокристаллизованных полуторных оксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные барьеры.

Таким образом, если почва прочно связывает тяжелые металлы (обычно в богатых гумусом тяжелосуглинистых и глинистых почвах), это предохраняет от загрязнения грунтовые и питьевые воды, растительную продукцию. Но тогда сама почва постепенно становится все более загрязненной и в какой-то момент может произойти разрушение органического вещества почвы с выбросом тяжелых металлов в почвенный раствор. В итоге такая почва окажется непригодной для сельскохозяйственного использования. Примером количественной оценки может служить общая масса свинца, которую может задержать метровый слой почвы на одном гектаре, 500–600 т. Анализ уровня загрязнения показывает, что такого количества свинца даже при очень сильном загрязнении в обычной обстановке не бывает и вероятность выброса несвязанных ионов этого металла при неизменных условиях низка.

Проблема загрязнения окружающей среды металлами ставит вопрос об очистке от них природных объектов. Так как переходные металлы малоподвижны в почве, их удаляют, убирая загрязненный слой. Другим способом является удаление самих металлов с помощью доступных хелатообразующих реагентов (например, этилендиаминтетрауксусной кислотой). При этом металлы переходят в лабильную форму и опускаются в почве на уровень ниже корневой системы (использовалось в Японии для очистки территорий от кадмия). Однако при таком подходе существует опасность загрязнения подземных вод. Эффективным средством снижения концентрации подвижных форм тяжелых металлов является известкование кислых почв для увеличения pH. Известен также путь, который предполагает засеять загрязненные почвы быстрорастущими культурами, дающими большую зеленую массу. Такие культуры извлекают из почвы токсичные элементы, а затем собранный урожай подлежит уничтожению. Но это довольно длительная и дорогостоящая процедура.

Химический состав растений зависит от состава почв, на которых они произрастают, но не повторяет его, так как растения избирательно поглощают необходимые им элементы в соответствии с физиологическими и биохимическими потребностями. Различные растения аккумулируют разное число микроэлементов. Так, медь накапливают растения семейства гвоздичных, кобальт — некоторые овощные культуры (перцы). Химические элементы неравномерно распределены по органам растений. Значительная часть их накапливается в наземных частях (листьях, стеблях): марганец, молибден, стронций, медь, никель, таллий, в меньшей степени алюминий, кобальт. В корнях аккумулируются такие элементы, как мышьяк, свинец, хром, ванадий. Равномерно распределены в органах растений цинк (в растительности таежной зоны), олово и цинк (в альпийских и субальпийских лугах), хром (в растительности аридных регионов).

На поглощение химических элементов растениями влияют природные и антропогенные факторы. К природным факторам относятся: уровень инсоляции, колебания температуры, количество выпадающих осадков. Например, в засушливые годы некоторые растения аккумулируют железо, во влажные — марганец. Медь, цинк, молибден накапливаются в растениях во влажные годы. На поступление тяжелых металлов в растения оказывают влияние химический состав почв, кислотно-основные и окислительно-восстановительные условия, физические свойства, уровень микробиологической активности. Степень влияния общего химического состава почвы обуславливается совместным влиянием элементов. Так, по данным М. Я. Школьника [1974], под влиянием алюминия понижается поступление в растения хлора, кальция, железа; азот тормозит усвоение растениями марганца; калийные удобрения снижают поступление в растения железа и кобальта.

Токсическое воздействие тяжелых металлов на растения, или фитотоксичность, проявляется:

- 1) в изменении проницаемости клеточных мембран (Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, Hg, I, Pb);
- 2) в реакции тиольных групп с катионами (Ag, Hg, Pb);

- 3) в конкуренции с жизненно важными метаболитами (As, Sb, Se, Te, W, F);
- 4) в родстве к фосфатным группам и активным центрам в АДФ и АТФ (Al, Be, Se, Y, Xr);
- 5) в замещении жизненно важных ионов (преимущественно макроэлементов — Cs, Li, Rb, Se, Sr);
- 6) в захвате в молекулах позиций, занимаемых жизненно важными функциональными группами типа фосфата и нитрата (арсенат, фторид, борат, селенат, теллулат, фольфрамат).

Оценка фитотоксичности очень сложна и зависит от множества факторов, в частности от соотношения ионов и их соединений в растворе: токсичность арсената и селената снижается в присутствии избытка сульфата или фосфата. Фитотоксичность металла в растворе существенно обуславливает его анион. Так, сульфаты меди более токсичны для растений, чем нитраты и хлориды. Предложен следующий убывающий ряд фитотоксичности: $Ni < Cu < Co < Mn < Zn$. Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых увеличивается с возрастанием атомной массы.

Многие тяжелые металлы ингибируют активность ферментов, образуя комплексные органические соединения, способные проникать через клеточные мембраны, дают преципитаты с сульфатами, фосфатами, хелатообразные комплексы с обычными метаболитами, препятствуя обмену веществ, усиливают деградацию метаболитов, например АТФ.

Понятие «*фитотоксичность*» тесно связано с понятием «*толерантность*», или способность сохранять жизнедеятельность в условиях постоянного поступления поллютантов в биосферу. Толерантность связана с внутренними факторами и включает такие метаболические процессы, как селективное поглощение ионов, пониженная проницаемость мембран, иммобилизация ионов в отдельных частях растений, удаление ионов из метаболических процессов с помощью образования запаса в нерастворимых формах в различных органах, адаптация к замещению физиологического элемента токсичным в энзиме, удаление ионов из растений при вымывании через листья, соковыделении, сбрасывании листьев, выделении через корни. Толерантные растения могут стимулироваться при повышенных концентрациях металлов, что свидетельствует об их физиологической потребности в избытке. Отдельные виды растений способны накапливать значительное количество тяжелых металлов без видимых признаков угнетения, другие растения не имеют такой способности (табл. 3.16). Цинк характеризуется слабой фитотоксичностью: первые признаки замедления роста и угнетенности развития появляются у большинства растений при содержании этого элемента свыше 300 мг/кг. Содержание цинка в зерновых злаках меньше, чем в бобовых культурах.

Медь в высоких концентрациях способна оказывать фитотоксическое действие, вдвое превышающее фитотоксичность цинка. Угнетение растений медью наблюдается на легких, обедненных гумусом почвах. Симптомы избытка меди проявляются в виде хлороза и образования бобовых корней коричневого цвета.

Таблица 3.16. Содержание меди и цинка в различных видах растений

| Металл | Растения, чувствительные к избытку металла | | Растения-концентраторы | |
|--------|--|--|------------------------|--|
| | Семейство | Содержание элемента, токсичное для растения, мг/кг сухого вещества | Семейство | Содержание элемента, мг/кг сухого вещества |
| Медь | Злаковые (кукуруза) | 10 | Гвоздичные | 1 600 |
| | Бобовые (клевер, фасоль) | 30 | Губоцветные | 1 900 |
| | Маревые (шпинат) | 140–340 | | |
| Цинк | Злаковые (кукуруза, овес) | 1700–7500 | Крестоцветные | 13 600 |
| | | | Гвоздичные | 5 000 |

Свинец имеет невысокую токсичность в связи со способностью растений переводить его в малоподвижное состояние в процессе различных химических реакций образования труднорастворимых фосфатов, сульфатов, карбонатов, хроматов, молибдатов, гидроксидов, а также в результате сорбции органическими и минеральными коллоидами.

В случае комплексного загрязнения тяжелыми металлами используют критерии оценки потенциальной опасности. К таким критериям относятся условная величина, характеризующая суммарную фитотоксичность металлов в среде, и ее «цинковые» единицы (сравнение фитотоксичности элемента с фитотоксичностью цинка).

Актуальной проблемой является оценка воздействия тяжелых металлов на почвенные микроорганизмы, так как именно в почве происходят процессы минерализации органических остатков. Тяжелые металлы существенно влияют на численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты. Они ингибируют процессы минерализации и синтеза различных веществ в почве, подавляют дыхание почвенных микроорганизмов, вызывают микробостатический эффект, способствуют проявлению мутагенных свойств. Высокие концентрации тяжелых металлов тормозят ферментативную деятельность в почвах — активность амилазы, дегидрогеназы, уреазы, инвертазы, каталазы. Токсичность тяжелых металлов неодинаково проявляется по отношению к различным ферментам (табл. 3.17). В дерново-подзолистой почве наиболее чувствительна каталаза, активность которой снижалась на 25% при содержании тяжелых металлов, в 3 раза превышающем фоновое для кадмия, в 10 раз для цинка и в 25 раз для свинца.

Тяжелые металлы подавляют биохимическую активность почвенных микроорганизмов, вызывают изменения их общей численности. Достоверно установлено снижение численности прокариотных микроорганизмов, олигонитрофильных и аммонифицирующих бактерий, корнеподобных и не-

Таблица 3.17. Концентрации тяжелых металлов, снижающие активность ферментов в дерново-подзолистой почве на 25% [Левин, 1989]

| Ферменты | Внесено в почву, мг/кг (в расчете на металл) | | |
|---------------|--|---------------|--------------|
| | ацетат кадмия | нитрат свинца | нитрат цинка |
| Каталаза | 3 | 700 | 300 |
| Дегидрогеназа | 5 | 300 | 700 |
| Инвертаза | 10 | 1000 | 10 000 |
| Протеаза | 50 | 1000 | 10 000 |
| Уреаза | 100 | 1000 | 10 000 |

которых споровых бактерий, актиномицетов в почвах разных генетических типов. Относительно устойчивы к воздействию тяжелых металлов целлюлозолитические бактерии и микроскопические грибы, причем их численность может даже возрасти [Марфенина, 1985].

Загрязнение тяжелыми металлами проявляется в изменении видового состава комплекса почвенных микроорганизмов. Наиболее чувствительны к такому загрязнению псевдомонады, стрептомицеты, многие виды целлюлозоразрушающих микроорганизмов.

Доминирование микроорганизмов при различном содержании тяжелых металлов (кадмий, медь, никель, ртуть и свинец) позволяет разделить диапазон толерантности микробного сообщества на несколько участков — адаптивных зон:

- 1) зона гомеостаза, в которой изменяется интенсивность микробиологических процессов (возрастание суммарной биомассы);
- 2) зона стресса, в которой происходят существенные изменения сообщества;
- 3) зона резистентности — резко сокращается состав сообщества, а доминантами становятся резистентные виды микроорганизмов;
- 4) зона репрессии — прекращается развитие микроорганизмов на поверхности почвы [Левин, Гузев, 1987]. Величина зоны определяется как диапазон концентраций химических веществ, в пределах которого сохраняются выделенные выше уровни толерантности.

Величина зоны гомеостаза является важным показателем, количественно отражающим степень устойчивости почвенной микробиоты к тяжелым металлам: чернозем характеризуется максимумом устойчивости, подзолистая почва — минимумом. По величине зоны гомеостаза в дерновоподзолистой почве тяжелые металлы образуют ряд с убывающей активностью: ртуть > германий > никель > медь > свинец. На этой основе в качестве признаков различных уровней загрязнения почв тяжелыми металлами были предложены следующие:

- 1) низкий — микробиологически не обнаруживается, определяют химическими методами по превышению фонового уровня содержания тяжелых металлов;

- 2) средний — отсутствие перераспределения членов микробного сообщества при дополнительном поступлении дозы загрязняющего вещества, равной удвоенной концентрации и соответствующей величине зоны гомеостаза незагрязненной почвы; дополнительные признаки — снижение активности азотфиксации, сокращение видового разнообразия комплекса микроорганизмов, увеличение доли токсинообразующих форм, эпифитных и пигментированных микроорганизмов;
- 3) высокий — реакция на загрязнение высших растений; дополнительные признаки — снижение микробиологической активности, появление резистентных форм микроорганизмов.

Различную чувствительность к тяжелым металлам проявляют и почвенные простейшие, например раковинные амебы [Яковлев и др., 1985], водоросли [Штина и др., 1984]. На миграцию и аккумуляцию элементов оказывают влияние почвообитающие животные. Например, термиты Средней Азии накапливают в своих телах более двух десятков химических элементов (хром, титан, никель, медь). Хорошим биоиндикатором промышленного загрязнения являются сапрофаги — диплоподы и дождевые черви, поглощающие значительные количества тяжелых металлов.

Особый интерес представляет изучение животных, обитающих в почве и являющихся чувствительным индикатором начальных стадий загрязнения тяжелыми металлами. Они аккумулируют элементы в доступных «биологически активных» формах и отражают фактический уровень загрязнения экосистем. Почвенные животные, особенно сапрофитные группы, благодаря тесной связи с почвенными условиями и ограниченной территории обитания могут быть хорошими индикаторами химического загрязнения биосферы.

Для изучения животных — индикаторов промышленного загрязнения отбирают виды, которые соответствуют следующим критериям [Степанов и др., 1987]:

- 1) принадлежность к разным звеньям трофодинамической цепи (представители растительоядных, насекомоядных и хищных млекопитающих);
- 2) отсутствие значительных миграций;
- 3) широкий ареал распространения;
- 4) высокая эвритопность (принадлежность к разным стадиям сукцессии биогеоценоза);
- 5) принадлежность к естественным сообществам;
- 6) достаточная для химического анализа численность вида;
- 7) доступность методов добывания видов;
- 8) ограниченность числа видов.

Следует учитывать, что не всегда взятые для анализа индикаторные виды отражают воздействие химического загрязнения.

Исследования А. В. Жулидова, А. Д. Покаржевского показали, что колебания индивидуальной изменчивости токсического влияния тяжелых металлов на животных зависят не только от чувствительности отдельного организма, но и от индивидуальных особенностей аккумуляции элемента. Преимуществом животных-биоиндикаторов является то, что они адекват-

но отражают состояние биогеоценоза, динамику химического загрязнения, ферментативный механизм функционирования жизненно важных процессов, сходных с таковыми у человека. Располагая сведениями о содержании тяжелых металлов у млекопитающих, можно прогнозировать их поведение и дальнейшую судьбу в организме человека.

3.3.5.4.5. Загрязнение почв органическими токсикантами

Распространенными и опасными загрязнителями органической природы антропогенного происхождения являются полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы, а также полиароматические углеводороды. Их структура, свойства, превращения и воздействие на живые организмы подробно рассмотрены в разд. 2.3.2.7.1, 2.3.2.7.2, 2.3.2.7.3. В настоящей главе представлены особенности их поведения в почве.

Среди характеристик диоксинов следует указать их высокую адгезионную способность, в том числе к почве, частичкам золы и донным отложениям, что способствует их накоплению и миграции в виде комплексов с органическими веществами и поступлению в воздух, воду и пищевые продукты. Так, коэффициент распределения 2,3,7,8-ТХДД в системах почва–вода и биота–вода соответственно равен 23 000 и 110 000. Кроме того, диоксины, дибензофураны и бифенилы имеют высокую химическую и термическую устойчивость.

Отношение концентраций диоксинов в системах почва–вода составляет порядка $n \cdot 10^4$, а биота/вода — $n \cdot 10^5$, т. е. их концентраторами являются живое вещество, органическое вещество почвы, растворенное органическое вещество и биомасса воды. При сорбционном концентрировании селекция диоксинов регулируется числом атомов галогена, а при биоконцентрировании аккумуляция диоксинов токсикологически ориентирована, т. е. в организм человека и животных попадают и задерживаются наиболее опасные изомеры диоксинов. Соответственно при разложении пищевых продуктов и обмене веществ выведение диоксинов из организма также происходит токсикологически ориентированно. Кроме того, различные виды живых организмов избирательно относятся к смеси диоксинов как в качественном, так и в количественном отношении, аккумулируя их в определенных органах.

На суше концентраторами полихлорированных соединений (в том числе и диоксинов) являются низшие формы растительности (мхи, лишайники), хвойные деревья и кустарники. Они служат естественными биосорбентами диоксинов и могут быть в системах экологического мониторинга индикаторными видами и объектами опробования. Из почв диоксины выводятся механическим путем.

ПАУ способны активно трансформироваться в почве. Известно, что микроорганизмы почвы окисляют эти соединения. Наиболее эффективное разложение наблюдается в кислых пористых почвах. Так, в среде с pH 4,5 в первые 10 сут. разрушается от 95 до 99% внесенного бенз[а]пирена, тогда как в почве с pH 7,2 — только от 18 до 80%. В процессах самоочищения почв от ПАУ существенную роль играют и другие факторы, например мета-

болизм в растениях, ферментативная активность микроорганизмов, температура. В южных районах этот процесс протекает быстрее, чем в северных.

Одним из главных показателей токсичности ПАУ является их канцерогенность. На основании исследований онкологов и гигиенистов в нашей стране установлены следующие значения ПДК для бенз[а]пирена: 0,001 мкг/м³ (среднесуточная) для воздуха населенных мест; 20 мкг/кг для сухой почвы; 0,005 мкг/л для поверхностных вод. Расчеты показывают, что на 1 м² земной поверхности в фоновых районах европейской части России в течение года осаждается 110–170 мкг бенз[а]пирена.

Фоновые концентрации ПАУ в почвах сильно зависят от их типа и характера использования. Обычно содержание бенз[а]пирена в поверхностном слое почв сельских районов, находящихся вдали от промышленных центров, не превышает 5–8 нг/г сухой массы. Предложена следующая оценка степени загрязнения почв бенз[а]пиреном: умеренная — до 20–30 мкг/кг, значительная — 31–100 мкг/кг, высокая — свыше 100 мкг/кг.

Максимальное содержание бенз[а]пирена наблюдается преимущественно в поверхностных слоях почв и связано с тем, что гумусовые горизонты, содержащие наибольшее количество органических веществ, обладают более высокой сорбционной способностью по отношению к бенз[а]пирену, благодаря чему и происходит его накопление в почвах. ПАУ могут переходить из почвы в растения, корма для животных и затем в пищу человека. Фоновые концентрации бенз[а]пирена в растениях зависят от их способности накапливать ПАУ. Повышенным содержанием бенз[а]пирена отличаются мхи и лишайники (до 50 мкг/кг и более).

3.3.5.5. Нормирование содержания вредных веществ в почве

Принципы нормирования вредных веществ в почвах существенно отличаются от принципов, положенных в основу нормирования их для водоемов, атмосферного воздуха и пищевых продуктов. Поэтому данный вопрос весьма актуален для понимания проблемы охраны почв. Разница обусловлена тем, что прямое поступление веществ через почву в организм человека невелико, оно ограничено немногими случаями прямого контакта с ней. Вредные химические вещества, попавшие в почву, поступают в организм человека в основном через контактирующие с почвой среды: воду (миграционный водный показатель вредности, т. е. переход элемента в воду), воздух (миграционный воздушный показатель вредности, т. е. переход в воздух) и растения (транслокационный показатель вредности, т. е. переход элемента в растение через корневую систему).

В связи с этим санитарно-гигиеническое нормирование учитывает четыре показателя:

- транслокационный;
- миграционный водный;
- миграционный воздушный;
- общесанитарный (влияние загрязняющего вещества на самоочищающую способность почвы и ее биологическую активность).

Загрязненность почвы органическими веществами, в частности отходами производств химических продуктов из углеводородов нефти и газа, оценивают по комплексному показателю «санитарное число», представляющему собой отношение количеств почвенного белкового и органического азота:

| Характеристика почвы | Санитарное число |
|----------------------|------------------|
| Чистая | 0,98–1,00 |
| Слабозагрязненная | 0,85–0,98 |
| Загрязненная | 0,70–0,80 |
| Сильнозагрязненная | Менее 0,70 |

Нормирование содержания вредных веществ в почве предполагает установление таких концентраций, при которых содержание вредных веществ в контактирующих средах не превышает ПДК для водоема и воздуха, а в выращиваемых культурах — допустимых остаточных количеств.

Предельно допустимыми количествами вещества в почве называют такую их концентрацию, которая при длительном воздействии на почву и произрастающие на ней растения не вызывает каких-либо патологических изменений или аномалий в ходе биологических процессов, не приводит к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах и, следовательно, не может нарушить биологический оптимум.

Вопрос установления ПДК загрязняющих веществ в почвах весьма сложен. С одной стороны, почвенный покров — среда, гораздо менее подвижная, чем поверхностные воды и атмосфера, и аккумуляция поступающих в почву химических соединений может происходить в течение длительного времени, постепенно приближаясь к ПДК. Поэтому основным фактором определения предельно допустимого выброса (ПДВ) для какого-либо предприятия или группы предприятий должно быть предлагаемое время работы, в течение которого в почве прилегающих территорий накопится количество выбрасываемого загрязняющего вещества, достигающее ПДК. С другой стороны, активная микробиологическая жизнь почвы и протекающие в ней физико-химические процессы способствуют трансформации посторонних веществ, поступающих в нее, причем направление и глубина этого процесса определяются многими факторами. ПДК загрязняющих веществ в почвах определяется особенностями самих почв, их химической природой, а также токсичностью (табл. 3.18). Степень загрязнения сельскохозяйственных угодий оценивают по транслокационному показателю вредности, в наибольшей степени отражающему уровень возможного накопления токсикантов в пищевых продуктах.

Предельно допустимые концентрации вредных химических соединений в продуктах питания (ПДКпр) разработаны для ряда химических элементов, способных в определенных количествах вызвать патологический эффект. «Временные гигиенические нормативы содержания химических элементов в основных пищевых продуктах» (1982) предусматривают дифференцирование ПДКпр по различным видам продуктов (табл. 3.19).

Таблица 3.18. Значения ПДК для некоторых загрязнителей в почвах (с учетом фона)

| Загрязнитель | Валовое содержание, мг/кг | Загрязнитель | Валовое содержание, мг/кг |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| Cr | 0,05 | Бенз[а]пирен | 0,02 |
| H ₂ S | 0,4 | Стирол | 0,1 |
| As | 2 | Формальдегид | 7 |
| Hg | 2,1 | Ацетальдегид | 10 |
| Pb | 32 | Диоксины | 0,0000001 |
| Pb + Hg | 20 + 1 | ПХБ | 0,1 |
| S/H ₂ SO ₄ | 160 | P ₂ O ₅ | 200 |

Таблица 3.19. ПДК химических элементов в пищевых продуктах, мг/кг продукта

| Элемент | Виды продуктов | | | | | | |
|---------|----------------|--------|----------|-------------|-------|--------|------|
| | рыбные | мясные | молочные | хлеб, зерно | овощи | фрукты | соки |
| Медь | 10,0 | 5,0 | 0,5 | 5,0 | 10,0 | 10,0 | 5,0 |
| Свинец | 1,0 | 0,5 | 0,05 | 0,2 | 0,5 | 0,4 | 0,4 |
| Цинк | 40,0 | 40,0 | 5,0 | 25,0 | 10,0 | 10,0 | 10,0 |

Строгий контроль ПДК в отдельных компонентах биосферы и продуктах питания еще не является гарантией сохранения здоровья людей и обеспечения чистоты окружающей среды. В последние годы ПДК многих химических соединений неоднократно пересматривались и в подавляющем большинстве случаев в сторону их уменьшения. Кроме того, известно, что многие живые организмы и растения значительно чувствительнее к загрязняющим веществам, чем люди.

Для продуктов питания и кормов гигиеническими нормативами являются МДУ — максимально допустимые уровни или ДОК — допустимые остаточные концентрации. При содержании пестицидов в продуктах питания их использование недопустимо.

3.4. Химическое взаимодействие между природными средами

Атмосфера, гидросфера и литосфера не являются изолированными объектами, и любые протекающие в каждом из них явления неизбежно связаны с энергетическим и массообменом с другими средами. При этом вынос материала из одной среды может мало на нее повлиять, но иметь очень сильное воздействие на «принимающую» среду. Например, природный поток газообразных соединений восстановленной серы из океана в атмосферу практически не влияет на химизм морской воды, но играет

ведущую роль в химии кислот и оснований в атмосфере, а также оказывает влияние на количество образующихся облаков.

Подобная связь обусловлена наличием биогеохимических циклов элементов (разд. 1.3). Соединения практически всех атомов участвуют в целом комплексе физических (испарение, растворение и др.), химических (окисление, восстановление и др.) и биологических процессов (например, пищевая цепь), переходя из одного природного резервуара в другой. Причем природные циклы вовлекают в обмен между средами и вещества антропогенного происхождения.

Именно существование биогеохимических циклов, обеспечивающих химический обмен между средами, создает возможность саморегуляции системы, что придает ей устойчивость — постоянный количественный состав по различным химическим элементам. При этом для различных элементов степень «обеспечения» связи между атмосферой, гидросферой и литосферой разная. Некоторые круговороты, например те, в которых участвуют углерод, азот и кислород, связаны с процессами во всех трех природных резервуарах. К тому же, благодаря наличию крупных атмосферных или океанических (или же и тех и других) фондов довольно быстро компенсируют различные нарушения. Например, избыток CO_2 , накопившегося в каком-либо месте в связи с усиленным окислением или горением, обычно быстро рассеивается атмосферными потоками. Кроме того, усиленное образование углекислоты компенсируется ее потреблением растениями и превращением в карбонаты.

Иначе выглядит круговорот фосфора. Газовой фазы у этого элемента в биогеохимическом цикле и свободного перераспределения в экосистеме практически нет. Попасть в атмосферу он может только в составе твердых или жидких частиц. Фосфор и другие минеральные биогены циркулируют, притом ограниченно, в системе лишь в том случае, если содержащие их отходы жизнедеятельности откладываются в местах поглощения данного элемента. В естественных экосистемах подобное равновесие соблюдается. Это касается как органической, так и чисто минеральной форм фосфора. Горные породы, содержащие фосфаты, подвергаются эрозии, высвобождая последние в экосистемы. Часть фосфатов попадает в море, частично отлагаясь в мелководных осадках, а частично теряясь в глубоководных. Самоконтроль циклов с резервным фондом в литосфере и лишенных соединений в газовой фазе затруднен — они легко нарушаются в результате местных флуктуаций, что связано с малой подвижностью резервного фонда.

Помимо циклов элементов, важнейшим обменным процессом является круговорот в глобальном масштабе такого важнейшего для жизни соединения, как вода. Формируя одну из природных сред, вода является базовым потоком и носителем для химического обмена между всеми природными резервуарами. Подавляющее количество процессов в биосфере происходит либо в растворе, либо при его участии. Для воды характерен небольшой, но весьма подвижный фонд в атмосфере, высокочувствительный к нарушениям, которые вызываются деятельностью человека и могут оказывать глобальное влияние на погоду и климат.

4 МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ И ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

4.1. Мониторинг и оценка состояния окружающей среды

Информация о состоянии природной среды нужна в повседневной жизни людей, при ведении хозяйства, в строительстве, при чрезвычайных обстоятельствах для оповещения о надвигающихся опасных явлениях природы. В различных видах научной и практической деятельности человека издавна применяется метод наблюдения — способ познания, основанный на относительно длительном, целенаправленном и планомерном восприятии предметов и явлений окружающей действительности. Блестящие образцы организации наблюдений за природной средой описаны еще в первом веке нашей эры в «Естественной истории» Гая Секунда Плиния (старшего). Тридцать семь томов, содержавших сведения по астрономии, физике, географии, зоологии, ботанике, сельскому хозяйству, медицине, истории, служили наиболее полной энциклопедией знаний до эпохи Средневековья.

4.1.1. Определение экологического мониторинга

Для идентификации системы регулярных и целенаправленных наблюдений за одним и более элементами окружающей природной среды в пространстве и времени было предложено понятие «мониторинг». Этот термин появился незадолго до конференции ООН по окружающей среде в Стокгольме (1972). Первые предложения были сформулированы экспертами комиссии SCOPE (Научный комитет по проблемам окружающей среды) в 1971 г. В это время дискуссии в основном велись вокруг проблем мониторинга загрязнений, основная задача которого была сформулирована как «наблюдение за источниками и уровнем загрязнений окружающей среды на фоне естественных флуктуаций».

Одно из ранних определений мониторинга было дано в 1982 г. (в настоящее время оно является официальным в Канаде): *«Мониторинг — это процесс повторяющихся наблюдений одного или более элементов и показателей окружающей среды в соответствии с предварительно установленными графиками в пространстве и во времени с использованием сравнимых методов экологического обследования и сбора данных».*

В 1992 г. на Российско-американском совещании по глобальному мониторингу было принято следующее определение: *«Система мониторинга есть процесс одновременного сбора информации об изменении состояния биоты (включая человека) и окружающей среды, а также процесс обработки информации и предоставление ее в виде модели феноменологической или математической, которая необходима и достаточна для принятия решения с целью минимизации экологического риска и опасности для*

биоты». В этом определении появились понятия модели и цели мониторинга, но ничего не сказано о программе наблюдений и используемых методах.

В 1995 г. в Государственном докладе «О состоянии окружающей среды в РФ» экологический мониторинг определен как *«Комплекс выполняемых по научно-обоснованным программам наблюдений, оценок, прогнозов и разрабатываемых на их основе рекомендаций и вариантов управленческих решений, необходимых и достаточных для обеспечения управления состоянием окружающей природной среды и экологической безопасностью»*.

В соответствии с возложенными на систему функциями мониторинг можно представить в виде блок-схемы, изображенной на рис. 4.1.

Мониторинг включает три основных направления деятельности:

- *наблюдение* за источниками и факторами воздействия, состоянием биоты и окружающей среды;
- *прогноз* состояния окружающей среды;
- *оценка* фактического и прогнозируемого состояния среды с помощью специально разработанных критериев (например, ПДК).

Блоки *Прогноз* и *Оценка* имеют обратную связь с блоком *Наблюдение*.

Система мониторинга — это *информационная система*. Она не включает деятельность по управлению качеством среды, но является источником необходимой для принятия экологически значимых решений. Система управления также может изменять программу наблюдений в соответствии с принятым решением.

В общем случае система экологического мониторинга при *наблюдении* должна накапливать, систематизировать и анализировать следующую информацию:

- об источниках и факторах антропогенного воздействия;
- о природных воздействиях, если они вносят существенный вклад в изменение состояния окружающей среды;
- о естественных или фоновых изменениях в данной ландшафтной зоне;
- о состоянии элементов биосферы.

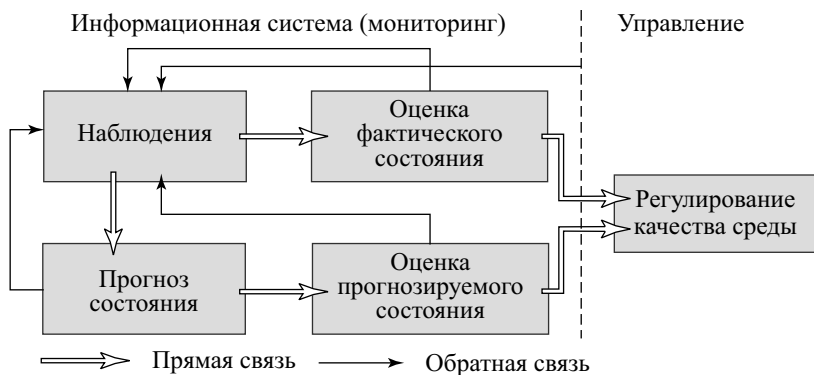


Рис. 4.1. Функции системы экологического мониторинга

К источникам антропогенного загрязнения относятся все виды производства, транспорт, утилизация отходов (как промышленных, так и бытовых), радиотехнические объекты и связь, сельское хозяйство, военно-промышленный комплекс, а также техногенные аварии и природные катастрофы.

К факторам антропогенного воздействия принадлежат химические загрязнения, физические воздействия (шум, вибрация, электромагнитные поля, различного вида излучение), отдельно выделенные радиоактивные, а также некоторые виды биологического воздействия (бактериологическое оружие, опасные для жизни вирусы, фаунистические вредители и др.). Сюда же относятся и антропогенные ландшафтные процессы.

К природным локальным воздействиям относят ураганы, наводнения, землетрясения и т. д.

Для измерения масштабов и скорости происходящих антропогенных изменений необходимо исходно иметь данные о естественном природном статусе изучаемой территории или объекта (географическое положение, ландшафтные особенности местности, метеорологические условия). Чтобы выявить долю антропогенного воздействия, надо иметь данные по естественным или фоновым изменениям в данной ландшафтной зоне, т. е. найти чистые зоны, удаленные от промышленных центров.

Негативные последствия антропогенного воздействия на окружающую среду и ее изменение создают опасность для живых сообществ данной территории. Для оценки этой опасности необходимо проследить индивидуальные, популяционные изменения, происходящие во флоре и фауне. При рассмотрении воздействия загрязнения окружающей среды на человека важен медико-биологический статус данной территории (изначальный уровень здоровья населения, уровень медицинских услуг), а также учет социальных факторов. Это необходимо, поскольку человек, находящийся на низшей социальной ступени, имеет намного более низкую устойчивость к дополнительным нагрузкам, чем социально защищенные члены общества.

При рассмотрении состояния окружающей среды и влияния антропогенного загрязнения необходимо также учитывать глобальные климатические изменения, например глобальное потепление, изменение состояния озонового слоя и как следствие увеличение или уменьшение интенсивности коротковолновой части спектра электромагнитного излучения (в частности, ультрафиолетового излучения).

Для того чтобы система мониторинга эффективно работала, должны существовать законы и нормативы, регулирующие эту деятельность. Учитывая всю получаемую в ходе наблюдений информацию, можно строить модели качественные (феноменологические) или количественные, которые свяжут изменение состояния окружающей среды с изменением интересующего нас элемента биоты (здоровье человека, животных, гидробионтов и т. д.). При этом модель может усложняться путем ввода, например, экономических расчетов, что позволяет прогнозировать развитие экологической ситуации при различных состояниях окружающей среды. Возможно ранжирование антропогенных факторов по степени их опасности и создание экономических оценок для различных сценариев.

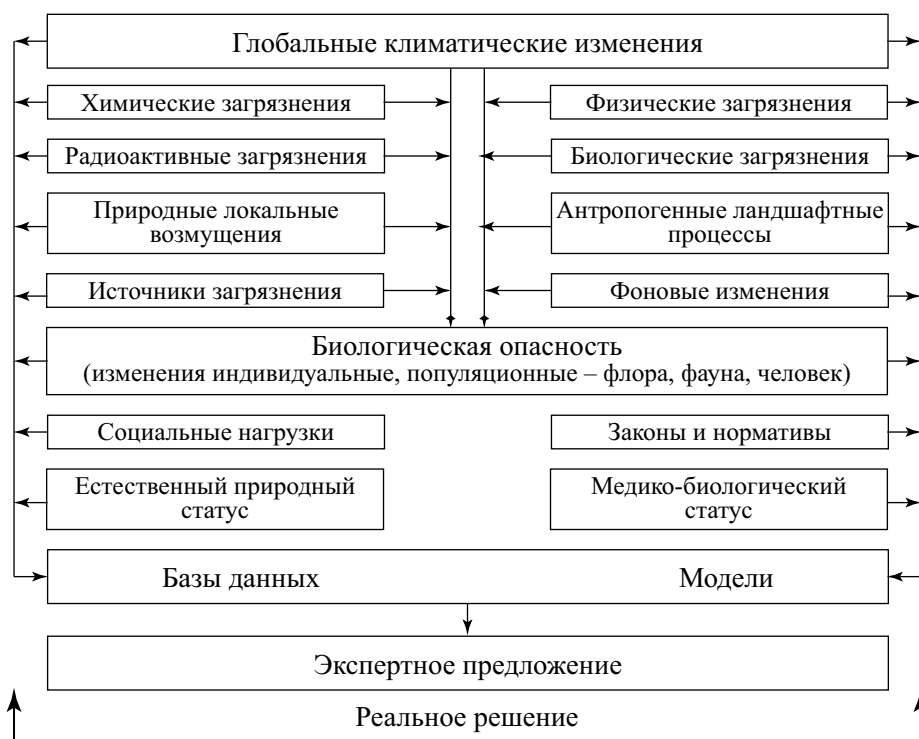


Рис. 4.2. Факторы воздействия и схема проведения экологического мониторинга

Данные обо всех возможных воздействиях на окружающую среду, созданные модели позволят эксперту подготовить обоснованный проект управляющего решения, имеющего цель снижения экологической опасности.

Все вышеизложенное можно представить в виде схемы (рис. 4.2). Эта схема является идеальным вариантом проведения экологического мониторинга. Однако на практике учитывают далеко не все факторы воздействия на окружающую среду.

4.1.2. Классификация типов экологического мониторинга

Существуют различные подходы к классификации типов мониторинга, например по факторам и источникам воздействия, по природным средам, за которыми ведутся наблюдения (рис. 4.3).

В настоящем пособии рассматривается *эколого-аналитический мониторинг*, который представляет собой систему наблюдений за источниками и уровнем загрязнений природных объектов вредными веществами. Указанные загрязнения проявляются как в результате сбросов либо выбросов поллютантов в окружающую среду, так и вследствие естественного их образования и накопления в биосфере, в том числе за счет химической и биохимической трансформации природных и искусственных веществ.

| | | | | |
|-----------------------------------|--------------------------|---------------|---|--------------------------|
| Мониторинг источников воздействия | Источники воздействия | | | |
| Мониторинг факторов воздействия | Факторы воздействия | | | |
| | Физические | Биологические | | Химические |
| Мониторинг состояния биосферы | Природные среды | | | |
| | Атмосфера | Океан | Поверхность суши с реками и озерами, подземные воды | Биота |
| | Геофизический мониторинг | | | Биологический мониторинг |
| | | | | |

Рис. 4.3. Классификация видов экологического мониторинга

Именно этот вид мониторинга на сегодняшний день является основным и именно о нем идет речь в дальнейшем, для краткости его называют *экологическим мониторингом*. В значительной степени его научным фундаментом является *аналитическая химия*, в частности *физико-химические методы анализа*. Приборное обеспечение исследования химических и физико-химических характеристик природных объектов и сред подробно описано во множестве монографий, учебников и будет в общем виде рассмотрено ниже. В данном разделе основное внимание обращается на *систему организации эколого-аналитического мониторинга*.

По уровню организации различают *глобальный, национальный, региональный и локальный (импактный) мониторинг*.

На сегодняшний день сеть наблюдений за источниками воздействия и за состоянием биосферы охватывает уже весь земной шар.

Существует *глобальная система мониторинга окружающей среды* (ГСМОС), которая создана совместными усилиями мирового сообщества. В 1974 г. на Первом межправительственном совещании по мониторингу были сформулированы основные положения и цели программы. Первоочередной задачей была признана *организация мониторинга загрязнения окружающей природной среды и вызывающих его факторов воздействия*.

ГСМОС основывается на системах национального мониторинга, которые функционируют в различных государствах согласно международным требованиям и специфическим подходам, сложившимся исторически или обусловленным характером наиболее остро стоящих экологических проблем. Международные требования, которым должны удовлетворять национальные системы — участники ГСМОС, включают:

- *единые принципы* разработки программ (с учетом приоритетных факторов воздействия);
- *обязательность* наблюдений за объектами, имеющими *глобальную значимость*;
- *передачу информации* в Центр ГСМОС.

Система *национального (государственного)* мониторинга в России реализуется на нескольких уровнях, которым соответствуют специально разработанные программы:

- *локальном (импактном)* (изучение сильных воздействий в локальном масштабе);
- *региональном* (проблемы миграции и трансформации загрязняющих веществ, совместного воздействия различных факторов, характерных для экономики региона);
- *фоновом* (на базе биосферных заповедников, где исключена всякая хозяйственная деятельность).

Программа *импактного мониторинга* может быть направлена, например, на изучение сбросов или выбросов конкретного предприятия, города, на контроль загрязнения отдельных участков крупных рек и водохранилищ, районов нефтедобычи и газопромыслов, автомагистралей и т. д.

Предметом *регионального мониторинга*, как следует из самого его названия, является состояние окружающей среды в пределах того или иного региона. На этом уровне контролируют загрязнения, распространяющиеся на большие территории (нефтепродукты, диоксид серы, радиоактивные осадки и др.). Сюда же относят и мониторинг трансграничных переносов, т. е. распространение загрязнителей через границы смежных регионов и стран. Сеть станций наблюдения трансграничного переноса ориентирована на западную границу России. В настоящее время работают три станции: Янискоси, Пушкинские горы и Пинега.

В рамках международной программы МАВ (Man and Biosphere) осуществляется *фоновый мониторинг*. Его цель — фиксировать фоновое состояние окружающей среды, что необходимо для дальнейших оценок уровней антропогенного воздействия.

Контроль за глобальными экотоксикантами на фоновом уровне осуществляется в зонах, удаленных от локальных источников, например в биосферных заповедниках. На территории России существует шесть станций комплексного фонового мониторинга, расположенных в биосферных заповедниках: Баргузинском, Центрально-Лесном, Воронежском, Приокско-Террасном, Астраханском, Кавказском.

На экологической карте присутствуют и белые пятна, где систематические наблюдения не проводятся. Более того, в рамках сети государственного экологического мониторинга отсутствуют предпосылки к их организации в этих местах (например, малые реки). Именно эти белые пятна могут стать объектами *общественного экологического мониторинга*. Практическая ориентация мониторинга, концентрация усилий на местных проблемах в сочетании с продуманной схемой и корректной интерпретацией полученных данных позволяют эффективно использовать имеющиеся у общественности ресурсы. Кроме того, эти особенности общественного мониторинга создают серьезные предпосылки для организации конструктивного диалога, направленного на консолидацию усилий всех участников.

4.1.3. Разработка программ мониторинга

Эффективность экологического мониторинга во многом зависит от правильной его организации. Общая последовательность разработки и осуществления схемы мониторинга представлена на рис. 4.4.

Перед тем как предпринимать какие-либо шаги, следует сформулировать долгосрочные *цели* и промежуточные *задачи*. Цель — получение информа-

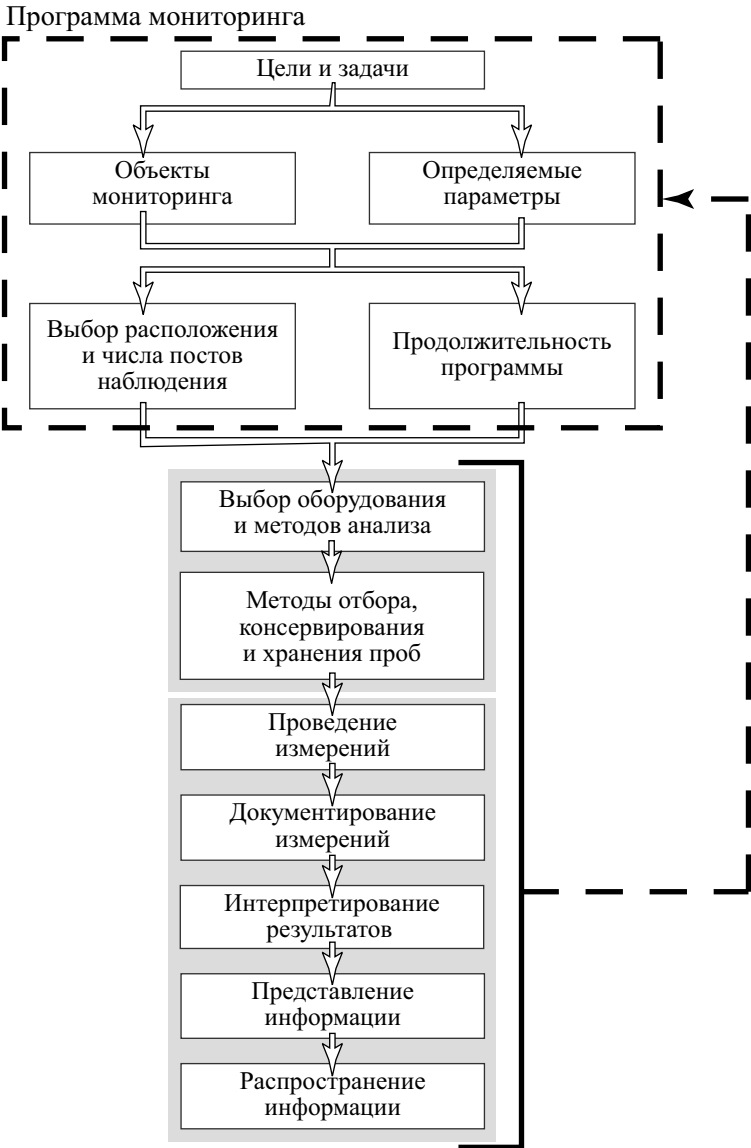


Рис. 4.4. Общая последовательность разработки и осуществления схемы мониторинга

ции, связанной с конкретной проблемой. Задача — конкретные действия на пути достижения цели. На основе поставленной цели необходимо *определить приоритетные объекты мониторинга и определяемые параметры*.

Объекты мониторинга могут иметь как антропогенное, так и природное происхождение. Например, если цель программы связана с состоянием реки, то выбор объекта может выглядеть как определение предприятия или конкретного стока, на котором будут сконцентрированы усилия по мониторингу. Если проблемой является состояние окружающей среды в загрязненном городском районе, определение приоритетов может начинаться с выбора природной среды для мониторинга: атмосферы, воды, снежного покрова, почвы. Как правило, первоначально на основе поставленных целей и задач выбираются объекты мониторинга, а затем определяемые параметры. Возможен и обратный порядок, особенно если заранее известно, что проблема связана с определенным веществом (например, ртутное загрязнение).

При разработке программы мониторинга важен предварительный анализ ситуации. Используются любые уже имеющиеся сведения по проблеме. Одним из эффективных приемов выбора приоритетов является картирование источников воздействия. Отсутствие какой-либо связи между типом загрязнения и характером возможных источников может служить признаком либо регионального переноса, либо каких-то свойств подземных источников, либо наличия неустановленного источника загрязнения (что особенно важно).

Большую сложность представляет выбор приоритетных определяемых параметров. Из многих тысяч химических соединений, выбрасываемых в окружающую среду, необходимо выбрать те, которые представляют наибольшую опасность для человека. Для этого используют следующие критерии:

- концентрация, объемы поступления;
- распространенность;
- устойчивость и способность к трансформации в более опасные соединения;
- токсичность;
- способность к накоплению в организме.

Существуют классы приоритетности загрязняющих веществ, установленные экспертным путем и принятые в системе ГСМОС.

Система Государственного экологического мониторинга и параметры нормирования качества окружающей среды представлены в Приложениях 2 и 3.

4.1.4. Методы химического экологического мониторинга

В системе экологического мониторинга для контроля состояния окружающей среды активно применяют различные химические, физико-химические и биологические методы анализа. Из арсенала аналитической химии, насчитывающего более полутора сотен методов, в оценке параметров биосферы используют наиболее эффективные и надежные методики, осно-

ванные на *хроматографии, спектроскопии, электрохимии*, позволяющие достигать необходимых пределов обнаружения загрязняющих компонентов, высокой чувствительности и избирательности определений. В рамках современных аналитических подходов охватывается весь спектр загрязнений воздуха, воды, почвы, донных отложений и растительности — от газов и паров до твердых частиц и аэрозолей. В связи с чрезвычайно большим количеством выполняемых анализов все большее значение приобретают автоматические и дистанционные методы анализа.

Основная задача *аналитического контроля состояния окружающей среды* заключается в том, чтобы получить объективную информацию о содержании вредных компонентов в биосфере. При этом во многих ситуациях анализ не ограничивается решением *традиционных аналитических задач* («чего и сколько»), а отвечает на не менее важные вопросы об *источниках и путях* попадания загрязнителей в среду обитания.

Особенности применения химических и физико-химических аналитических методов в экологическом мониторинге определяются, во-первых, *многокомпонентностью, многофазностью* объектов окружающей среды. Так, например, проба донных отложений состоит из водного раствора целого набора компонентов и твердой составляющей, также имеющей сложный состав (рис. 4.5). Зачастую прямой анализ такой пробы затруднен, и требуется предварительное разделение ее составляющих.

Во-вторых, к особенностям аналитического контроля объектов окружающей среды следует отнести *частую необходимость определения загрязнителей* (например, диоксинов), *присутствующих в малых, а порой и следовых количествах*. В литературе не существует единого мнения относительно уровня концентраций, при которых становится оправданным

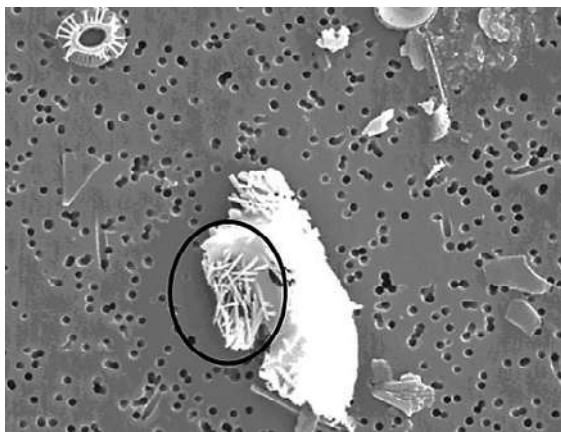


Рис. 4.5. Поверхностный слой донных отложений (Бенгальский залив, электронная сканирующая микроскопия). Среди прочих компонентов, в том числе и органических, черным овалом выделены кристаллы карбонатов, серый фон — жидкая фаза, точечные объекты — органические компоненты (фрагмент фотографии, представленной в статье R.W. Wilson, F.J. Millero, J.R. Taylor et al., Science, 2009)

применение термина «*следовые количества*». Несколько десятилетий назад таковым считалось содержание определяемого компонента в концентрациях 0,1% и менее. С повышением чувствительности аналитических методов нижняя граница определяемых концентраций для большинства соединений заметно снизилась. В общем случае за следовые принимают концентрации веществ в диапазоне от миллионных долей и ниже. Не следует также путать анализ следовых количеств с анализом *микро- и ультрамикрометодами*. В последних случаях имеют дело с малыми количествами веществ, концентрации которых относительно велика. Подходы, используемые для микро- и ультрамикроанализа, могут быть применены только после предварительного *выделения анализируемых веществ из образца и их концентрирования*.

Поэтому чрезвычайно важной для эффективного контроля состояния окружающей среды является *предварительная подготовка пробы*, включающая операции *разделения и концентрирования* определяемых компонентов, что обеспечивает оптимальное измерение аналитического сигнала как функции концентрации или содержания. Далеко не всегда можно проанализировать образец без первоначального выделения определяемых соединений из природной матрицы. При этом, как правило, возникает необходимость их концентрирования по отношению к матричным компонентам, присутствующим в растворе или в газовой фазе. Даже такие методы, как хромато-масс-спектрометрия и газовая хроматография в сочетании с ИК-спектроскопией, не всегда могут решить задачи анализа загрязняющих веществ, находящихся в следовых количествах. *Целью концентрирования* является снижение нижнего предела обнаружения, тогда как *разделение* позволяет упростить анализ и устранить влияние мешающих веществ.

Рассмотрим предварительно роль пробоподготовки в анализе объектов окружающей среды.

4.1.4.1. Роль пробоотбора и пробоподготовки в анализе объектов окружающей среды

Как указывалось выше, многокомпонентность, многофазность объектов анализа, огромное количество протекающих в природной среде химических, биохимических и биогеохимических процессов (см. разд. 2.4) предопределяют большие сложности в качественном обнаружении и количественном определении компонентов биосферы и загрязняющих веществ. Все это сказывается в первую очередь на методологии пробоотбора и пробоподготовки.

Особенности отбора проб воды

Главные принципы, которые следует соблюдать при отборе, можно сформулировать следующим образом: проба воды, взятая для анализа, должна отражать условия и место ее взятия; отбор пробы, хранение, транспортировка должны проводиться так, чтобы не произошло изменений в содержании определяемых компонентов; общий объем должен быть достаточным и соответствовать применяемой методике анализа.

Содержание ряда компонентов в воде может быстро измениться. В первую очередь это относится к растворенным газам (углекислый газ, сероводород, хлор, кислород). Быстро изменяются температура воды и pH. Поэтому определение этих характеристик воды рекомендуется проводить непосредственно на месте отбора пробы. Здесь же желательно определить содержание железа (II), железа (III) и нитрит-иона.

Если воду анализируют позже чем через 12 ч после отбора, ее необходимо консервировать для стабилизации состава. В неконсервированной воде могут протекать различные биохимические процессы с участием разнообразных гидробактерий. В результате происходят окислительно-восстановительные превращения компонентов: восстановление нитрат-иона до нитрит-иона или иона аммония, сульфат-иона до сульфид-иона; уменьшается содержание растворенного кислорода и т. д. Универсального консерванта нет, поэтому пробу отбирают в несколько емкостей и добавляют в них разные вещества. С помощью серной кислоты (2 мл серной кислоты 1 : 3 на 1 л воды) консервируют пробы для определения связанного азота, пиридина, окисляемости. Хлороформ прибавляют в пробу для определения взвешенных веществ и сухого остатка, а щелочь (5 г NaOH на 1 л воды) — для определения фенолов. Применение консервирующих добавок (соляная кислота или хлороформ) не полностью предохраняет определяемые вещества от трансформации, поэтому отобранная проба должна быть проанализирована не позже, чем через день после отбора. Биохимические процессы можно замедлить охлаждением проб до 3–4 °С.

Состав сточных вод, даже качественный, малопредсказуем. В первую очередь это относится к стокам после химической или биохимической очистки, так как в результате реакций образуются новые вещества. Поскольку сточные воды отличаются непостоянством состава, однократного взятия пробы недостаточно. Пробу либо отбирают за какой-то период (час, смену, сутки), либо проводят отбор серийных проб по заранее разработанной в зависимости от характера производства программе. Если количество спускаемой воды по времени более или менее постоянно, отбирают средние пробы. Их составляют из равных количеств воды, взятых через равные промежутки времени.

Если сброс воды производится нерегулярно, то составляют среднепропорциональные пробы, т. е. отбирают пробы, пропорциональные объемам спускаемой воды.

Обычно и средние, и среднепропорциональные пробы отбирают в течение суток, сливая отдельные порции в чистые емкости. При спуске воды в водоемы отбирают не только сами стоки, но и воду из водоема выше и ниже места спуска стока.

Особенности пробоотбора для твердых форм

При определении содержания вещества в почве необходимо решить, какие образцы следует отбирать, в каком количестве, в какое время и в каком месте. Даже если считается, что данный участок земли хорошо известен, то при отборе образцов в разных его местах следует учесть возможные

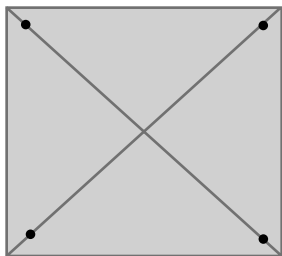


Рис. 4.6. Взятие почвенных образцов методом конверта (точки — места отбора индивидуальных образцов)

изменения типа почвы. Необходимо также брать пробы на разной глубине, чтобы определить зависимость содержания анализируемого компонента от этого параметра.

Точечные пробы отбирают методом конверта (рис. 4.6), по диагонали или другим способом, так, чтобы каждая проба представляла собой часть почвы, типичной для генетических горизонтов.

Объединенную пробу готовят из точечных проб. При определении в почве поверхностно-распределяющихся веществ (нефть, нефтепродукты, тяжелые металлы) точечные пробы отбирают послойно на глубинах 0,005 и 0,2 м массой до 0,2 кг. При анализе загрязнения почвы легколетучими или химически нестойкими веществами точечные пробы отбирают по всей глубине почвенного профиля и помещают в стеклянные емкости, закрывающиеся герметично крышками. Пробы анализируют в день их отбора. При невозможности быстрого анализа пробы хранят в условиях, описанных в соответствующих методиках.

Донные отложения добывают грунтовой трубкой и отбирают пробу с достаточной для анализа массой (20–25 г) из верхней части керна. При невозможности работы с трубкой или в отсутствие таковой грунт поднимают дночерпателем, осторожно переносят содержимое, стараясь не нарушить последовательность слоев, в плоскую посуду и отбирают пробу из центральной самой верхней части образца. При невозможности произвести обработку пробы на месте ее помещают в емкость и консервируют концентрированной HCl из расчета 5 мл на 100 см³ грунта. В таком виде пробу можно сохранять около месяца. Вместе с тем желательнее проводить предварительную обработку грунта сразу после его отбора.

Особенности отбора проб воздуха

При отборе пробы должно быть известно:

- 1) в каком агрегатном состоянии находится определяемое вещество в воздухе;
- 2) какие вещества сопутствуют ему;
- 3) является поступление основного загрязнителя вещества в воздух кратковременным или непрерывным.

Отбор проб воздуха для определения содержания в нем очень малых концентраций вещества производится большей частью аспирационным способом, основанным на протягивании известного объема воздуха через ту или иную поглотительную среду. Вещества в газо- и парообразном состо-

янии улавливают из воздуха жидкими поглотительными средами, в которых определяемое вещество или растворяется, или химически связывается. При этом должна быть обеспечена достаточная эффективность поглощения, которая тем больше, чем дольше и теснее контакт между поглощаемым веществом и поглотительной средой. Это достигается максимальным распылением газового пузырька и удлинением пути прохождения его через раствор.

Длительность контакта выражается в скорости протягивания воздуха, которая не должна быть произвольной. Скорость устанавливается заранее экспериментально и рекомендуется для каждого метода отдельно. Скорость аспирации анализируемого воздуха через жидкие поглотительные среды ограничена и не превышает $0,05 \text{ м}^3/\text{ч}$. Возможность проскока улавливаемой примеси из воздуха может быть учтена присоединением к основному поглотительному прибору контрольного, который в таких случаях анализируется отдельно.

Конструкция поглотительных приборов играет значительную роль в эффективности поглощения парогазовых смесей и высокодисперсных аэросистем жидкими поглотительными средами. Поглотительные приборы со стеклянными пористыми пластинками обладают наибольшей поглощающей способностью.

Высокой поглощающей способностью парогазовой смеси обладают твердые зерновые сорбенты с большей активной поверхностью — силикагель, алюмогель, активный уголь и др. Эти сорбенты получили широкое применение в практике санитарно-химического анализа воздушной среды. Весьма быстрым и эффективным является отбор проб путем протягивания воздуха через псевдосжиженный (благодаря активному перемешиванию сорбента с газопаровой фазой) слой. Небольшое сопротивление псевдосжиженного слоя позволяет доводить скорость протягивания воздуха до $0,015\text{--}0,020 \text{ м}^3/\text{мин}$. При этом осуществляется также концентрирование анализируемых компонентов. Эффективность адсорбционного концентрирования повышается, если применяют поглотитель с пористой пластиной, обеспечивающей большую поверхность контакта фаз.

Для улавливания из воздуха высокодисперсных аэрозолей — дымов, туманов и пыли применяются различные фильтрующие волокнистые материалы, из которых наибольшей задерживающей способностью обладают фильтры из ультратонких перхлорвиниловых волокон (например, ФПП-15) и бумажные беззольные фильтры. Фильтры в виде диска закладывают в металлический или плексигласовый патрон. Скорость протягивания через них воздуха практически неограниченна и определяется мощностью аспирационного прибора.

Кроме аспирационного способа отбора проб в тех случаях, когда метод анализа позволяет ограничиться небольшим объемом воздуха, пробы отбираются в емкости объемом $0,002\text{--}0,003 \text{ м}^3$ или газовые пипетки. Заполнение их исследуемым воздухом может осуществляться несколькими способами:

- 1) выливанием жидкости (воды или солевого раствора), которой перед отбором пробы заполняют доверху бутылку или газовую пипетку;

- 2) способом обмена, заключающимся в продувании через сосуд 10-кратного объема исследуемого воздуха;
- 3) вакуумным способом. В ряде случаев удобно производить отбор проб в резиновые камеры, в которые исследуемый воздух накачивается при помощи ручного насоса.

Руководствуясь задачей исследования и чувствительностью выбранного метода определения токсичной примеси в воздухе, применяют тот или иной способ отбора пробы.

Пробоподготовка необходима для перевода всех компонентов пробы в форму, удобную для проведения анализа, снижения нижнего предела обнаружения, упрощения и устранения влияния мешающих веществ.

Для этого используют все способы, применяемые в химическом анализе: измельчение твердых образцов, растворение, обработку различными химическими реактивами, нагревание, микроволновое и ультразвуковое облучение — все для полного извлечения определяемых компонентов. Например, при учете всех форм нахождения металлов в водах (см. разд. 3.2.2) можно определить растворимые металлы (в фильтрате пробы, подкисленном азотной кислотой), суспендированные металлы (после кислотного озонирования — «мокрого сжигания» кислотами-окислителями осадка на фильтре), общее содержание металлов в пробе (после мокрого сжигания всей пробы), экстрагирующиеся металлы (анализ фильтрата после обработки пробы смесью азотной и соляной кислот). Необходимо учитывать также способность ионов тяжелых металлов к гидролизу, гидролитической полимеризации и лигандный состав природных вод (наличие гуминовых кислот) и, следовательно, формы существования в них металлов.

При определении следовых количеств веществ чувствительности применяемых инструментальных аналитических методов иногда бывает недостаточно. В этом случае применяют различные способы аналитического концентрирования: экстракцию органическими растворителями, не смешивающимися с водой, сорбционное концентрирование, дистилляцию, соосаждение, использование криогенных ловушек. Например, органические загрязнители, как правило, присутствуют в питьевой воде в очень малых количествах — порядка ppb (part per billion — часть на миллиард, 0,000001 мг/л). Для выполнения определений их необходимо сконцентрировать. Летучие органические вещества извлекают из вод потоком инертного газа и улавливают твердыми адсорбентами. Далее нагреванием осуществляют их термическую десорбцию и переносят сконцентрированные компоненты из ловушки в газовый хроматограф. Нелетучие органические вещества экстрагируют органическими растворителями. Экстракты анализируют методами высокоэффективной жидкостной хроматографии. Экстракцию веществами, находящимися в *сверхкритическом состоянии*¹ (например, диоксидом углерода), упрощающую приготовление концентрата, используют при

¹ Газы или жидкости, при определенном давлении и температуре переведенные в необычное состояние, при котором они представляют собой нечто среднее между жидкостью и газом. Так, они могут сжиматься, как газы, и в то же время способны растворять твердые вещества, что газам не свойственно.

извлечении полициклических ароматических и гетероциклических углеводородов, пестицидов, полихлорированных бифенилов, диоксинов из твердых образцов, например почв.

4.1.4.2. Хроматографические методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды

Хроматографические методы, позволяющие анализировать самые сложные смеси компонентов биосферы — исключительно мощное средство контроля загрязнения различных объектов окружающей среды. Достоинства хроматографии (способность разделять сложные и многокомпонентные смеси химических веществ, состоящие порой из нескольких сотен индивидуальных соединений) сделали этот метод чрезвычайно полезным для экологической аналитической химии, особенно при анализе органических загрязнений воздуха, воды и почвы.

Хроматография — динамический сорбционный метод разделения смесей веществ, основанный на многократном распределении веществ между двумя фазами, одна из которых неподвижная, а другая подвижная, непрерывно перемещающаяся вдоль неподвижной фазы. При продвижении смеси вдоль слоя сорбента (неподвижная фаза) сильно взаимодействующие с ним компоненты (с большой молекулярной массой, высокой температурой кипения и др.) отстают от более легких (с небольшой молекулярной массой, более низкой температурой кипения и др.) и появляются на выходе из зоны сорбции-десорбции (где они и фиксируются детектором) гораздо позднее легких компонентов (рис. 4.7).

Многообразие вариантов хроматографического метода вызвало необходимость их систематизации. Предложено несколько классификаций аналитических хроматографических систем.

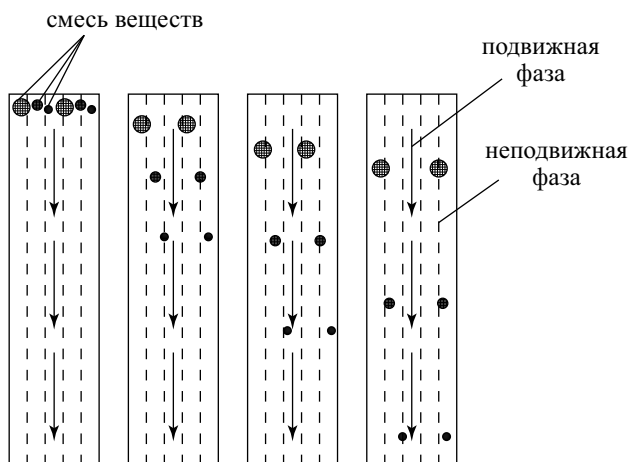


Рис. 4.7. Продвижение смеси анализируемых компонентов вдоль слоя сорбента

1. В зависимости от агрегатного состояния фаз. Сюда могут быть отнесены два варианта хроматографии — газовая (газо-адсорбционная и газо-жидкостная) и жидкостная (жидкостно-жидкостная и жидкостно-адсорбционная).

Газовая хроматография. Подвижной фазой является газ (или пар). В газо-адсорбционной (точнее, газо-твердофазной) хроматографии неподвижной фазой является твердый адсорбент, а в газо-жидкостной — жидкость, нанесенная на твердый носитель.

Жидкостная хроматография. Подвижной фазой служит жидкость. В жидкостно-адсорбционной хроматографии неподвижной фазой является твердый адсорбент, в жидкостно-жидкостной хроматографии — жидкость, удерживаемая твердым носителем.

2. В зависимости от механизма, лежащего в основе равновесного распределения, включает адсорбционную, распределительную (хроматографии на бумаге), ионообменную, проникающую и аффинную хроматографии. Для каждой из них характерны свои особенности.

Адсорбционная хроматография. Разделение основано на различиях в адсорбируемости компонентов смеси на данном адсорбенте.

Распределительная хроматография. Разделение основано на различной растворимости веществ в подвижной и неподвижной фазах.

Ионообменная хроматография. Разделение зависит от констант равновесия между ионообменной смолой (неподвижной фазой) и электролитом (подвижной фазой).

Проникающая хроматография (эксклюзионная, гель-хроматография). Деление веществ обусловлено тем, что молекулы разделяемой смеси различаются по размеру и, следовательно, обладают разной способностью проникать в поры геля (неподвижную фазу).

Аффинная хроматография. Основана на уникальном свойстве макромолекул — их биологической специфичности. Широко используется для очистки высокомолекулярных биологических соединений.

3. В зависимости от формы проведения процесса. Различают колоночную и плоскостную (тонкослойную и бумажную) хроматографии.

Колоночная хроматография отличается тем, что процесс проводится в хроматографических колонках — трубках, которые заполнены адсорбентом или носителем, содержащим подвижную фазу.

Плоскостная (планарная) хроматография осуществляется в плоском слое сорбента (неподвижной фазе). Разделяется на бумажную и тонкослойную хроматографию. В первой в качестве сорбента используется специальная бумага, во второй процессы разделения происходят в тонких слоях сорбента, нанесенного на инертную твердую подложку, или в пленках пористого полимерного материала.

Для описания колоночного варианта хроматографического процесса используют метод выходной кривой. При этом регистрируют изменение свойства потока подвижной фазы, содержащего анализируемое вещество.

Кривую зависимости свойства потока подвижной фазы (концентрация хроматографируемого вещества или пропорциональная ей величина,

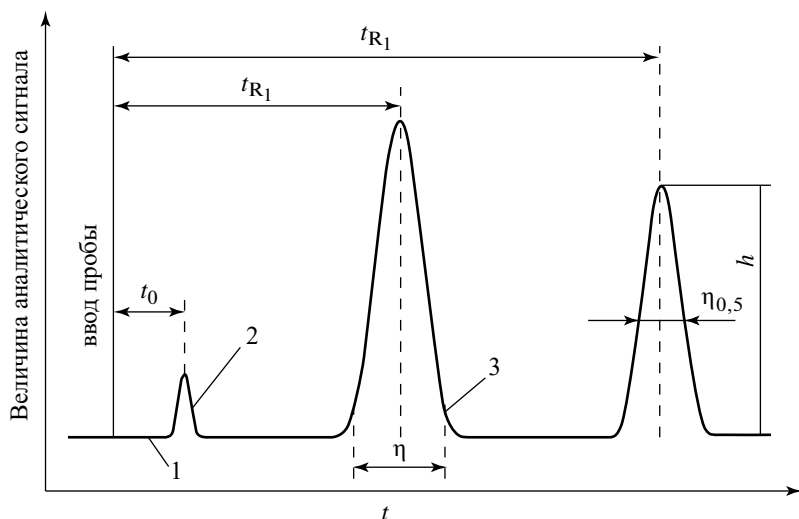


Рис. 4.8. Дифференциальная хроматограмма: 1 — нулевая линия; 2 — пик несорбирующегося вещества (растворителя); 3 — пик определяемого вещества

формирующая значение сигнала детектора) от его объема или времени прохождения называют **хроматограммой**.

Хроматограммы бывают *дифференциальные* и *интегральные*. Первые показывают мгновенное значение какого-либо свойства потока подвижной фазы в определенный промежуток времени, вторые — суммарное значение какого-либо свойства подвижной фазы за определенный промежуток времени. На рис. 4.8 представлена дифференциальная хроматограмма. Рассмотрим ее основные элементы. *Нулевая линия* (1) — участок хроматограммы (например, между пиками 2 и 3), получаемый при выходе из колонки только газа-носителя. *Хроматографический пик* — участок хроматограммы, соответствующий сигналу детектора во время выхода из колонки одного (или нескольких) компонентов.

Основными параметрами хроматографического пика являются его высота, ширина и время (объем) удерживания. Высота пика (h) — перпендикуляр, опущенный из максимума пика на нулевую линию. Ширина пика (μ) — отрезок, отсекаемый на нулевой линии касательными к сторонам пика. В хроматографии чаще используют ширину пика на половине высоты — $\mu_{0,5}$ — расстояние между точками контура пика на середине его высоты. Это связано с более простым практическим определением его по хроматограмме. Площадь пика (S) — площадь, заключенная между линией, ограничивающей пик, и его основанием.

Сорбционную способность хроматографируемого вещества характеризуют *временем удерживания* t_R и *объемом удерживания* V_R . Временем (объемом) удерживания называют время (объем элюента) от момента ввода пробы вещества в поток подвижной фазы до момента выхода из колонки зоны

вещества с максимальной концентрацией (на хроматограмме — до максимума пика). Объем удерживания рассчитывают по формуле

$$V_R = t_R v,$$

где v — объемная скорость подвижной фазы.

Качественный анализ в газовой хроматографии проводится на основании измерения времен (или объемов) удерживания. Более удобно проводить идентификацию неизвестных компонентов, используя не абсолютные значения величин удерживания, а относительные величины. В частности, относительное время удерживания получают, деля время удерживания (время выхода из колонки) искомого компонента на время удерживания стандартного вещества. Относительное время удерживания мало зависит от изменения условий эксперимента (температура, давление газа-носителя и др.), и на его основе можно в некоторых случаях проводить идентификацию анализируемых соединений.

Количественный анализ в колоночной (например, газовой) хроматографии основан на построении зависимости (градуировочный график) площади пика (пики) на хроматограмме (эта площадь прямо пропорциональна количеству вещества в хроматографической зоне) от концентрации (C) компонента (компонентов) в анализируемой пробе.

В плоскостном варианте хроматографии (рис. 4.9) в качестве характеристики удерживания используют относительную скорость передвижения хроматографической зоны R_f , определяемую отношением расстояния l , пройденным центром хроматографической полосы (зоны) к расстоянию L , пройденному фронтом подвижной фазы за один и тот же промежуток времени, т. е. $R_f = l/L$.

Наибольшее значение для целей экологического мониторинга приобрели *газовая (газожидкостная), высокоэффективная жидкостная, ионная и тонкослойная хроматографии*.

Газожидкостная хроматография (ГЖХ) эффективна при анализе многокомпонентных смесей газов, летучих органических и неорганических веществ.

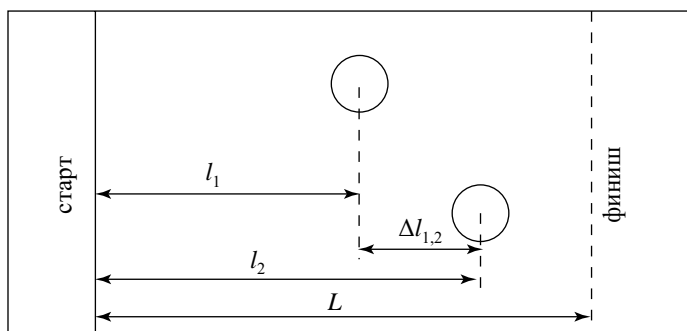


Рис. 4.9. Плоскостной вариант хроматографии

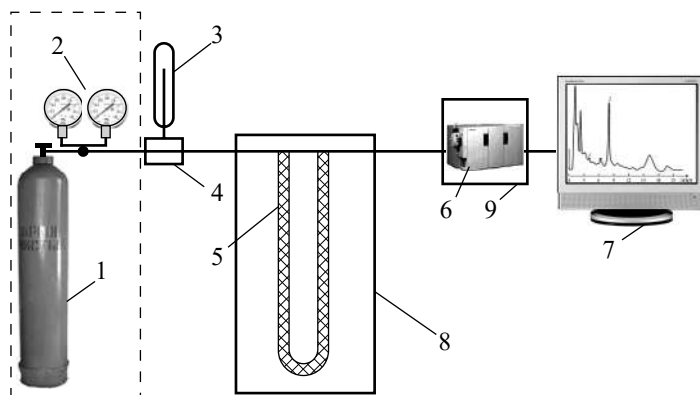


Рис. 4.10. Принципиальная схема газового хроматографа: 1 — газовый баллон; 2 — редуктор; 3 — дозатор; 4 — испаритель; 5 — хроматографическая колонка; 6 — детектор; 7 — регистратор; 8, 9 — термостаты

Принципиальная схема газового хроматографа представлена на рис. 4.10. Подвижная фаза — газ-носитель (азот или гелий) непрерывно под постоянным давлением (либо из баллона (1) через редуктор (2), либо из соответствующего генератора) подается в хроматографическую установку. Дозатор (3) предназначен для введения в поток газа-носителя непосредственно перед колонкой определенного объема анализируемой смеси веществ в газообразном состоянии. Если анализируемая проба — жидкость, то ее объем, отмеренный дозатором, вводят в испаритель (4), нагреваемый до температуры 50–250 °С, где она превращается в пар. Газообразную пробу (0,5–1,0 мл) вводят газовым (часто стеклянным медицинским) шприцем. Растворы (экстракты) загрязняющих веществ в органическом растворителе вводят в испаритель (1–10 мкл) микрошприцем.

Далее анализируемая проба с потоком газа-носителя поступает в хроматографическую колонку (5), затем в детектор (6). Сигнал детектора записывается регистратором (7) в виде хроматограммы.

Для обеспечения необходимых температурных режимов работы испарителя, колонки и детектора их помещают в термостаты (8, 9).

Процесс разделения компонентов аналитической пробы осуществляется в хроматографической колонке, и поэтому успех всего анализа в значительной степени зависит от этого устройства. Различают следующие типы колонок: насадочные (рис. 4.11, а), капиллярные (рис. 4.11, б) и поликапиллярные (пакеты из 1000–1100 капилляров). Для аналитика важно иметь такую колонку, которая как можно лучше делила бы компоненты исследуемой смеси. Разделение веществ в хроматографической колонке определяется двумя основными факторами: во-первых, селективностью неподвижной фазы, т. е. ее свойством по-разному сорбировать компоненты смеси, и, во-вторых, эффективностью колонки, т. е. способностью давать узкие хроматографические пики.

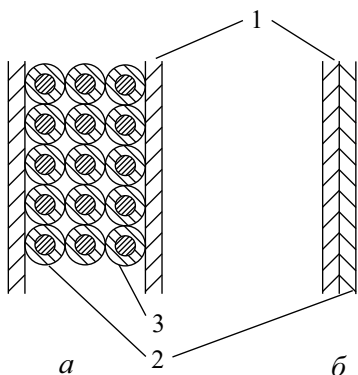


Рис. 4.11. Хроматографическая колонка: а — насадочная; б — капиллярная; 1 — стенки колонки; 2 — неподвижная фаза; 3 — твердый носитель

Широкое распространение получили насадочные колонки. Их форму обычно выбирают в соответствии с размерами термостата. Используют U- и W-образные колонки, спиральные трубки, прямые колонки. Они могут быть изготовлены из нержавеющей стали, стекла, тефлона, меди. Колонки заполняются адсорбентом (адсорбционный вариант газовой хроматографии) — активным углем, силикагелем, оксидом алюминия и др. или сорбентом (газожидкостный вариант газовой хроматографии). Сорбент состоит из твердого носителя, на который наносится в количестве 5–20% неподвижная жидкая фаза (вязкая органическая жидкость).

Функцию твердого носителя в капиллярной колонке выполняют ее стенки. Колонки представляют собой длинные и тонкие стеклянные или кварцевые капилляры (длина 10–100 м и внутренний диаметр 0,25–0,53 мм), на внутреннюю поверхность которых нанесена тонкая (0,5–5 мкм) пленка неподвижной жидкой фазы. Эффективность разделения компонентов в таких колонках намного выше, чем в насадочных. С появлением капиллярных колонок стало возможным разделение смесей из сотен компонентов. В современной экоаналитике при определении загрязняющих веществ (летучие органические и металлоорганические соединения) в воздухе, воде и почве в основном используются капиллярные колонки с различными неподвижными жидкими фазами. Это связано с тем, что они позволяют практически полностью разделить анализируемые компоненты. Последнее обстоятельство очень важно, поскольку при этом существенно облегчается и становится более достоверной идентификация анализируемых веществ и их количественное определение.

В 1980-е гг. появились первые качественные капиллярные колонки, в которых на внутреннюю поверхность капилляра наносили не неподвижную жидкую фазу, а тонкий (5–50 мкм) слой адсорбента (активный уголь, силикагель, оксид алюминия) или пористого полимерного сорбента. На таких колонках стало возможным разделение смесей практически любых газов.

За последние годы широкую популярность приобрели поликапиллярные газохроматографические колонки. Они представляют собой монолитные стеклянные стержни (блоки), пронизанные примерно тысячей коротких капилляров (длиной от 20 см до 1 м и внутренним диаметром около 40 мкм),

на внутреннюю поверхность которых нанесена пленка неподвижной жидкой фазы. Такие колонки отличаются высокой эффективностью (не уступают эффективности многих обычных капиллярных колонок длиной до 30 м) и быстрой разделением (полное время анализа от 5 с до 5 мин). Это позволяет использовать их для экспресс-анализа проб воды и воздуха.

После хроматографической колонки (см. рис. 4.10) разделенные вещества поступают в *детектор*. Принципы действия детекторов могут быть самыми разными, но все они указывают на изменение какого-либо свойства газового потока в зависимости от состава анализируемой пробы. Сигнал детектора после усиления записывается на хроматограмме. В газовой хроматографии используется несколько десятков детекторов, из которых для анализа компонентов окружающей среды (воздух, вода, почва) чаще всего применяют десять, указанных в табл. 4.1. К основным характеристикам хроматографических детекторов относится чувствительность или предел обнаружения. Чувствительность связывает его сигнал с измеряемой концентрацией вещества, создаваемой в детекторе, и определяет аналитические возможности хроматографа в целом. Предельная чувствительность детектора — это минимальная концентрация анализируемого вещества в потоке подвижной фазы, создаваемая в детекторе, которая вызывает сигнал детектора, равный удвоенному сигналу шумов. Предел обнаружения выражают в различных единицах: мг/мл, мм/мл, % об. и др.

Кроме того, ряд детекторов селективно определяют отдельные классы органических соединений.

Пример хроматограммы органических компонентов воздуха приведен на рис. 4.12.

При анализе смесей многих загрязняющих веществ, прежде всего нелетучих, применяют **высокоэффективную жидкостную хроматографию (ВЭЖХ)**, которая относится к группе методов, классифицируемых как **жидкостная хроматография (ЖХ)**.

Жидкостная хроматография по природе протекающих процессов во многом сходна с газовой. Только разделение компонентов анализируемой смеси вместо газа-носителя, происходит в потоке жидкости, например органического растворителя. Это позволяет исследовать смеси практически всех растворимых веществ, включая и те, которые не могут быть проанализированы методом газовой хроматографии из-за их высоких температур кипения или термической неустойчивости.

Особенностью ЖХ в отличие от газовой хроматографии является то, что жидкости как подвижные фазы по сравнению с газом имеют более высокую плотность (в 10^3 раз) и вязкость (в 10^2 раз). Это резко замедляет процесс хроматографического разделения вследствие большого сопротивления колонок. Поэтому для увеличения скорости потока элюента (и соответственно сокращения времени анализа) жидкость на входе в хроматографическую колонку подается под давлением.

В классической ЖХ частицы неподвижной фазы имеют диаметр от 10 мкм и более. Жидкость по колонке перемещается преимущественно за счет силы тяжести, отдельные фракции элюата собираются и затем анализируются.

Таблица 4.1. Характеристики ГЖХ детекторов, применяемых в экоаналитике

| Название | Тип | Селективность | Измеряемая характеристика |
|---|---------------|--|---|
| Пламенноионизационный детектор (ПИД) | Универсальный | | Электропроводность водородного пламени при попадании в него органических веществ (при их сгорании образуются ионы) |
| Щелочной (термоионный) пламенноионизационный детектор (ТИД) | Селективный | Азот- и фосфорсодержащие соединения | Электропроводность водородного пламени при селективном повышении эффективности ионизации органических соединений, содержащих атомы N и P |
| Электроннозахватный детектор (ЭЗД) | Селективный | Вещества, содержащие атомы галогенов | Электропроводность выходящих из колонки веществ, ионизируемых за счет радиоактивного излучения |
| Пламеннофотометрический детектор (ПФД) | Селективный | Соединения, содержащие атомы фосфора и серы | Интенсивность хеомлюминесценции молекулярных форм (при 394 нм для серы или 526 нм для фосфора), образующихся при сжигании в относительно холодном пламени |
| Хеомлюминесцентный детектор (ХЛД) | Селективный | Соединения серы | Интенсивность хеомлюминесценции в процессе взаимодействия продуктов неполного сгорания соединений серы с озоном |
| Фотоионизационный детектор (ФИД) | Селективный | Можно определять многие вещества; особо чувствителен к ароматическим углеводородам | Электропроводность при воздействии УФ-излучения на компоненты после хроматографической колонки (распад на ионы под воздействием излучения) |
| Электролитический кондуктометрический детектор (ЭЛКД) | Селективный | Соединения, содержащие атомы галогенов, серы, азота | Электропроводность раствора, который образуется после растворения продуктов восстановления хроматографируемых веществ |
| Атомно-эмиссионный детектор (АЭД) | Универсальный | Любые вещества | Принцип действия как у атомно-эмиссионного спектрометра (см. разд. 4.1.4.3) |
| Инфракрасный спектроскопический детектор (ИКС) | Универсальный | Любые вещества, имеющие в ИК-спектре сильные полосы поглощения | Принцип действия как у инфракрасного спектрометра (см. разд. 4.1.6.3) |
| Масс-спектрометрический детектор (МС) | Универсальный | Характеристические ионы | Принцип действия как у масс-спектрометра (см. разд. 4.1.4.3) |

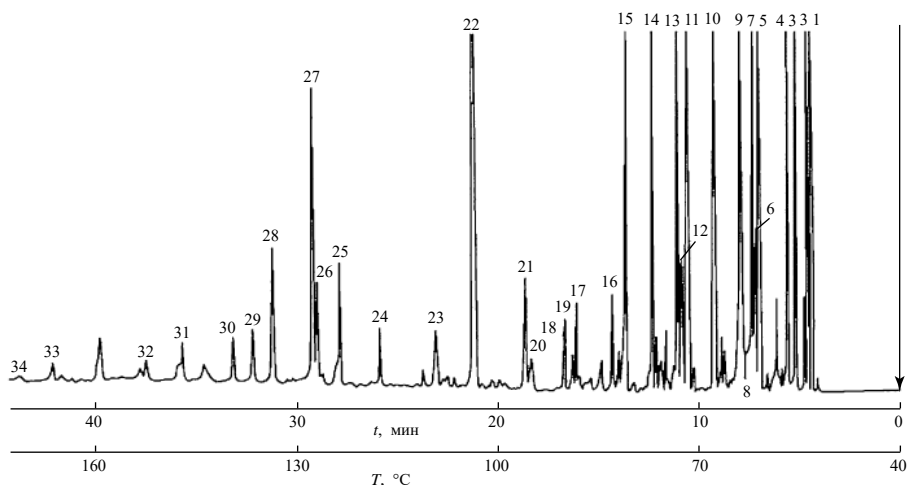


Рис. 4.12. Хроматограмма органических компонентов воздуха Санкт-Петербурга:

1 — 2-метилпропан; 2 — бутан; 3 — 2-метилбутан; 4 — пентан; 5 — 2-метилпентан; 6 — циклопентан; 7 — 3-метилпентан; 8 — ацетон; 9 — гексан; 10 — метилциклопентан; 11 — 2-метилгексан; 12 — циклогексан; 13 — 3-метилгексан; 14 — гептан; 15 — бензол; 16 — метилциклогексан; 17 — 2-метилгептан; 18 — 4-метилгептан; 19 — 3-метилгептан; 20 — транс-1,4-диметил-циклогексан; 21 — октан; 22 — толуол; 23 — триметилциклогексан; 24 — нонан; 25 — этилбензол; 26 — *para*-ксилол; 27 — *meta*-ксилол; 28 — *ortho*-ксилол; 29 — декан; 30 — пропилбензол; 31 — *meta*-этилтолуол; 32 — *para*-этилтолуол; 33 — 1,2,4-триметилбензол; 34 — ундекан [Зеленин, 1998]

Применение сорбентов нового типа — очень малых частиц (3–10 мкм), модифицированных за счет внедрения на поверхность молекул органических соединений (так называемые привитые фазы) привело к созданию *высокоэффективной жидкостной хроматографии* — современного варианта жидкостной хроматографии с увеличенной эффективностью разделения. Основными сорбентами для ВЭЖХ служат силикагели различных марок. Их используют в качестве матрицы для создания модифицированных сорбентов (привитые к силикагелю алкильные, фенильные, октадецильные и другие группы). Природа функциональных групп-модификаторов на поверхности сорбента формирует селективность процесса разделения, а размер частиц, их фракционный состав (близость к монодисперсному распределению) и характер упаковки определяют эффективность процесса разделения.

Применение в качестве сорбентов частиц малых размеров, а также использование узких колонок (с внутренним диаметром 4–6 мм) вызвало необходимость повысить давление на входе в колонку до 0,5–40 МПа, чтобы увеличить скорость прохождения элюента. Таким образом, появилась возможность работать при больших скоростях элюирования, чем в классическом варианте. В результате были получены колонки с высокой эффективностью разделения. Для экологических анализов чаще всего используют колонки длиной 25 см и с внутренним диаметром 4,6 мм, заполненные сфе-

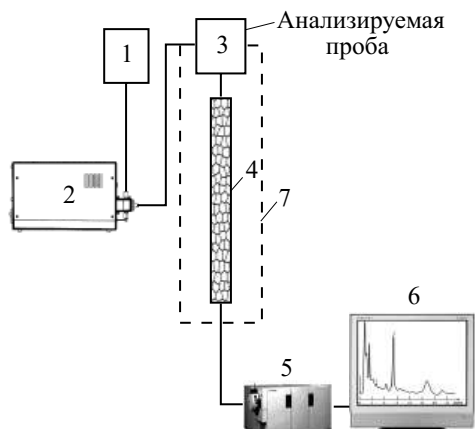


Рис. 4.13. Блок-схема жидкостного хроматографа: 1 — сосуд для элюента; 2 — насос, 3 — устройство для ввода пробы (инжектор); 4 — колонка; 5 — детектор; 6 — самописец; 7 — термостат

рическими частицами силикагеля размером от 5 до 10 мкм с привитыми октадецильными группами.

На рис. 4.13 приведена принципиальная схема жидкостного хроматографа высокого давления.

В ВЭЖХ при экоаналитических измерениях используется более ограниченная, чем в ГЖХ, номенклатура детекторов.

Ультрафиолетовый детектор (УФД). Принцип действия основан на измерении поглощенного излучения в электронных спектрах. УФД относится к селективным детекторам, так как реагирует только на вещества, поглощающие свет в УФ-области спектра (190–380 нм). В последние годы созданы детекторы (на диодной матрице), работающие как в ультрафиолетовой, так и в видимой области спектра.

Данные, полученные от детектора одновременно на различных длинах волн, обрабатываются и оцениваются с помощью программного обеспечения, которое проводит поиск в библиотеке спектров, выделяет сигнал на определенной длине волны для повышения селективности, вычитает фон и осуществляет другие операции. Программное обеспечение может быть использовано для идентификации компонентов и проверки «чистоты» пиков путем автоматической сверки получаемых УФ-спектров с известными. Такая автоматизированная система слежения идеальна для скрининга, поскольку позволяет аналитику отобрать для дальнейших исследований только «подозрительные» сигналы.

Флуоресцентный детектор (ФЛД). Принцип действия основан на измерении не поглощенного (как в УФ-детекторе), а испускаемого молекулами электромагнитного излучения. Молекулы некоторых соединений излучают часть поглощенной энергии (обычно в видимом диапазоне) с большей длиной волны. Это излучение может быть измерено и использовано для определения концентрации вещества. Большая популярность ФЛД в целях экологического контроля объясняется очень высокой селективностью и чувствительностью. Дело в том, что многие загрязнители окружающей среды (например, ПАУ) флуоресцируют — это и облегчает их обнаружение.

Из других детекторов, используемых в ВЭЖХ, следует отметить *электрохимический* (ЭХД) и *масс-спектрометрический* (МСД) детекторы. Связанный с компьютером ЭХД применяется для обнаружения и количественного определения тех токсичных веществ, которые легко окисляются или восстанавливаются. К ним относятся фенолы, меркаптаны, амины, ароматические нитро- и галогенпроизводные, альдегиды, кетоны и бензидины. В свое время масс-спектрометрия революционизировала аналитическую химию, став одним из наиболее важных инструментов контроля загрязнения окружающей среды. Однако, если масс-спектрометр может быть непосредственно соединен с газовым хроматографом, то соединение его с жидкостным хроматографом требует специального интерфейса. Последнее обстоятельство пока ограничивает широкое применение комбинации ВЭЖХ/МСД в экологической аналитической химии.

В настоящее время в целях аналитического контроля состояния биосферы используют аппаратуру ВЭЖХ самой различной степени сложности — от наиболее простых до приборов, снабженных компьютерами. Последние как необходимый элемент хроматографа контролируют заданные рабочие параметры, формируют градиент подвижной фазы, управляют автоматическим вводом пробы, коллектором фракций, проводят обработку получаемых данных.

Применение жидкостных хроматографов высокого давления позволяет проводить разделение веществ, качественный и количественный анализ смесей и выделение их компонентов. Последняя операция, как правило, осуществляется в препаративных жидкостных хроматографах, в которых к детектору присоединен коллектор фракций для отбора нужных компонентов смеси после ее разделения.

Метод ВЭЖХ применяют чаще всего для определения органических загрязнителей в воде, несколько реже — в воздухе и почве. Он незаменим при определении в воздухе токсичных высокомолекулярных соединений, а также для обнаружения и количественного определения высококипящих органических соединений, летучесть которых недостаточна для их анализа методом газовой хроматографии. К ним в первую очередь относятся такие токсиканты, как диоксины, полихлорбифенилы, ПАУ, фенолы, ароматические амины, имины, полициклические карбонильные соединения, азотсодержащие гетероциклические углеводороды, различные пестициды и др.

Идентификация компонентов смеси методом ЖХ проводится аналогично идентификации в газовой хроматографии, т.е. по времени или объему удерживания.

Расчет количественного состава смесей проводят *методом градуировочного графика* или *методом внутреннего стандарта*, который позволяет исключить ошибку, связанную с вводом пробы.

Будучи несложной по технике выполнения, **тонкослойная хроматография (ТСХ)** дает вполне удовлетворительные результаты при предварительном определении пестицидов и других органических соединений-загрязнителей. Она занимает особое место среди других хроматографических методов благодаря простоте методики и доступности оборудования, широ-

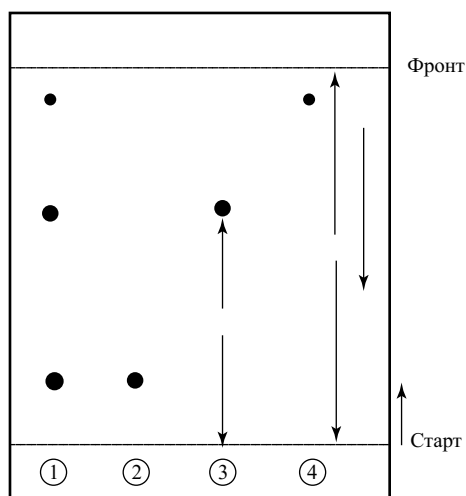


Рис. 4.14. Схема анализа методом ТСХ: 1 — анализируемая смесь; 2–4 — стандартные вещества («свидетели»)

кой области применения, высокой экономичности, достаточно высокой селективности и чувствительности.

ТСХ — широко распространенный вариант *жидкостной хроматографии*, отличающийся от *колоночной хроматографии* по форме неподвижной фазы и способу перемещения подвижной фазы, а также по технике исполнения и аппаратурному оформлению хроматографического процесса. В ТСХ процесс разделения происходит в слое тонкодисперсного сорбента, нанесенного на стеклянную или металлическую пластинку (рис. 4.14). Толщина такого слоя во много раз меньше его длины или ширины. Именно поэтому вместе с бумажной хроматографией ТСХ относят к *плоскостным хроматографическим методам*.

Данный метод успешно применяется для разделения очень малых количеств вещества (до 0,1–0,005 мкг). В отличие от колоночной хроматографии, при ТСХ слой сорбента наносят на горизонтальную стеклянную, металлическую или пластмассовую пластинку (ТСХ с незакрепленным слоем) или применяют закрепление слоя крахмалом, сульфатом кальция и другими связывающими агентами. Кроме того, можно использовать выпускаемые промышленностью готовые пластинки для ТСХ с закрепленным слоем силикагеля на алюминиевой фольге (силикофолыевые пластинки) или подобные им пластины для тонкослойной хроматографии.

Процедура анализа смеси веществ методом ТСХ такова. На расстоянии 1,5–2 см от короткого края пластинки проводят поперечную линию, являющуюся линией старта, и на нее капиллярами, микропипетками или микрошприцами в виде точки или полоски наносят анализируемую смесь и стандартные вещества («свидетели»).

В одну точку можно наносить от 50 мкг до 1 мг вещества. После нанесения образцов на сорбент пластинку переносят в герметичную камеру для хроматографического анализа и погружают в растворитель, который выполняет роль подвижной фазы (рис. 4.15). Растворитель (или смесь рас-

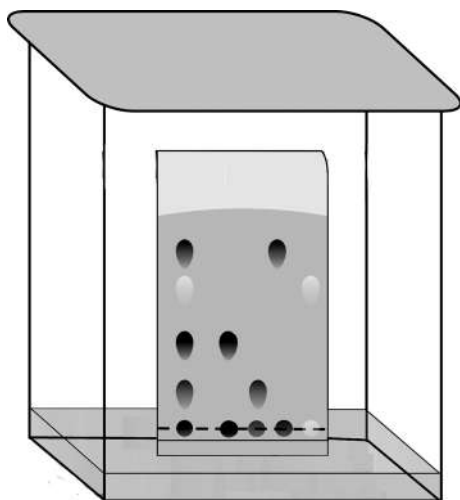


Рис. 4.15. Осуществление процесса ТСХ

творителей) заливают заранее в хроматографическую камеру, чтобы в ней установилась равновесная упругость паров. В противном случае растворитель, поднимаясь вверх по пластинке, будет интенсивно испаряться, что отразится на качестве разделения. При погружении пластинки в растворитель нужно следить за тем, чтобы стартовая линия была выше уровня растворителя. Под действием капиллярных сил растворитель движется вдоль слоя сорбента и с разной скоростью переносит компоненты смеси, что приводит к их разделению. Принцип разделения такой же, как в других видах хроматографии, — неодинаковое сродство разделяемых веществ к подвижной жидкой фазе и стационарному сорбенту (различие в сорбции). После достижения растворителем линии фронта пластинку высушивают и проводят идентификацию компонентов смеси.

Многие вещества не обнаруживаются визуально в видимой области, и их детектирование можно проводить при рассмотрении пластинки в УФ-излучении (рис. 4.16) или идентифицировать соответствующие соединения путем опрыскивания пластины химическими реагентами (число которых в настоящее время перевалило за 300).

Первый способ основан на регистрации поглощения в УФ-области (вариант а) или регистрации собственной флуоресценции разделенных соединений (вариант б). Для варианта а) в слой адсорбента на пластинке вводятся флуоресцентные индикаторы (люминофоры), которые при облучении УФ-светом возбуждаются при такой длине волны, при которой детектируемые вещества поглощают. В результате разделенные соединения становятся хорошо видимыми в виде темных зон на светящемся сорбенте. Одним из наиболее чувствительных методов детектирования является способ (вариант б), в котором наблюдают собственную флуоресценцию при воздействии на пластины УФ-излучения с длиной волны возбуждающей флуоресценцию данного соединения. Имеются специальные средства, усиливающие флуоресценцию некоторых компонентов.

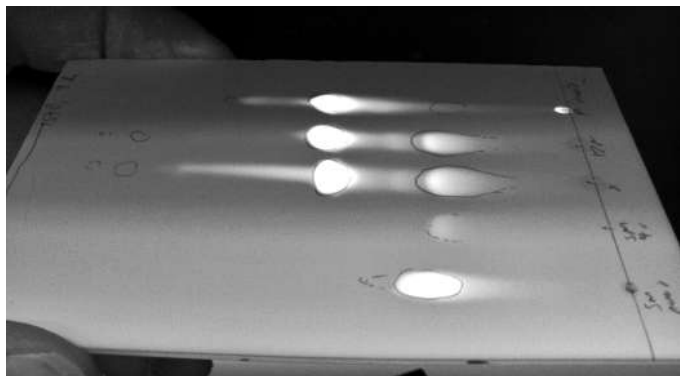


Рис. 4.16. Обнаружение анализируемых веществ на ТСХ-пластинке под действием УФ-излучения

При детектировании вторым способом в качестве универсальных реагентов используют концентрированные кислоты, в первую очередь серную кислоту. После опрыскивания пластины некоторые химические соединения приобретают окраску и становятся видимыми на холоде, многие проявляются при нагревании. Для обнаружения химически инертных по отношению к серной кислоте соединений добавляют азотную кислоту или другие окислители (перманганат либо бихромат калия). Многочисленную группу (до нескольких сотен) составляют специфические реагенты на индивидуальные соединения и отдельные классы соединений. Проявление (визуализация) пластинок осуществляется опрыскиванием пластин соответствующими реагентами с дополнительной (при необходимости) обработкой пластинок (например, нагреванием).

Особенностью ТСХ является возможность последовательного использования нескольких реагентов для детектирования разных классов соединений или соединений с различными функциональными группами. Наилучшие результаты достигаются в случае использования специфических реагентов, применяемых для обнаружения определенных классов органических или неорганических соединений.

Важной характеристикой степени разделения определяемых соединений является величина, называемая *индексом подвижности* (R_f) — отношение расстояния от центра пятна анализируемого компонента на пластинке до линии старта (x) к расстоянию (y), пройденному растворителем от линии старта до линии фронта (см. рис. 4.14). Величина R_f является характеристикой природы определяемого соединения. Поскольку величина R_f зависит от свойств сорбента и растворителя, используемых для разделения, необходимо сравнение величины R_f исследуемого вещества с R_f стандартного вещества-«свидетеля», наносимого на ту же пластинку. «Свидетелем» служит предполагаемое чистое вещество. Идентификацию веществ (качественный анализ) можно проводить по равенству значений R_f анализируемого вещества и стандарта («свидетеля»).

К достоинствам ТСХ относятся прежде всего удобство и техническая простота исполнения, невысокая стоимость анализа. По сравнению с колоночной хроматографией этот метод имеет большую производительность (за счет возможности одновременного анализа нескольких проб, причем независимо от хроматографической подвижности анализируемых компонентов), также можно визуально контролировать процесс разделения. Как способ разделения ТСХ хорошо сочетается с различными инструментальными аналитическими методами для определения содержания разделенных компонентов, что позволяет использовать метод для анализа микроколичеств веществ.

Качественный анализ до сих пор является наиболее распространенным практическим приложением ТСХ. Идентифицировать разделенные компоненты можно непосредственно на хроматограмме или после выделения их из слоя сорбента.

Количественный анализ осуществляют или непосредственно на хроматограмме, или анализируемое вещество вымывают из слоя сорбента и полученный раствор анализируют с помощью спектральных и радиометрических методов. Для количественных определений в ТСХ широко используются *денситометры*, которые измеряют интенсивность поглощения электромагнитного излучения при сканировании хроматографической пластинки.

Большое значение имеет развитие *высокоэффективной тонкослойной хроматографии* (ВЭТСХ). За счет создания принудительного движения подвижной фазы с регулируемой скоростью, уменьшения размера частиц сорбента (до 5–7 мкм) и насыщения пространства над пластиной парами растворителя удается существенно ускорить процесс и повысить четкость разделения.

Применение ТСХ особенно эффективно для *предварительного* (по классам, группам, видам веществ) разделения компонентов сложных смесей органических загрязнений воды, воздуха и почвы. Это объясняется тем, что индивидуальная идентификация с помощью одной лишь ТСХ затруднена из-за отсутствия селективных и высокочувствительных детекторов (таких как используемые в ГЖХ и ВЭЖХ). Кроме того, специфика ТСХ (аналитический сигнал в виде пятен на пластинке) сильно затрудняет прямой количественный анализ целевых компонентов.

В силу изложенных выше причин ТСХ очень часто применяют лишь на первом этапе анализа — при разделении сложных и многокомпонентных смесей органических соединений на отдельные группы, и лишь потом проводится более детальное исследование состава этих групп «тонкими» методами (ГЖХ, ВЭЖХ, ЯМР, ИК- или масс-спектрометрия и др.). В этих случаях ТСХ служит как бы «подсобным» методом, но методом очень ценным, так как без предварительного упрощения анализируемой смеси, ее фракционирования последующая идентификация любым методом часто оказывается весьма сложной и даже проблематичной.

В настоящее время широко используется сочетание ТСХ с высокоэффективной жидкостной хроматографией. При этом первоначально анализируемый образец разделяют на колонках ВЭЖХ. В анализируемой смеси

выделяется до 30 отдельных фракций. В каждой из этих фракций, в свою очередь, на пластинке ТСХ определяется до 10 соединений. В отдельных случаях при таком подходе в образцах сточных вод обнаруживали до 300 веществ. Подобный прием демонстрирует эффективность совместного использования двух методов при определении веществ в диапазоне концентраций от нанограммов до пикограммов.

Метод **ионной хроматографии (ИХ)** в последние годы превратился в преобладающий аналитический метод определения органических и неорганических ионов в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва и др.). Главным направлением применения ИХ в оценке состояния окружающей среды является анализ водных объектов, поскольку многие загрязнители хорошо растворимы в воде и присутствуют в ней в виде ионов. С помощью ИХ можно обнаружить (идентифицировать) и количественно определить в воде тяжелые металлы (в виде ионов), неорганические анионы и способные к образованию ионов при взаимодействии с водой органические соединения. Те же методы, что и при анализе воды, используют для определения методом ИХ загрязняющих веществ в почве и донных отложениях (после экстракции целевых компонентов).

Ионная хроматография является высокоэффективным вариантом **ионообменной хроматографии (ИОХ)**. ИОХ представляет собой метод разделения смесей, основанный на распределении компонентов между двумя контактирующими фазами — раствором электролита (соли) и ионообменником (ионитом). Ионообменники поглощают из раствора положительно или отрицательно заряженные ионы в обмен на эквивалентное количество ионов с зарядом того же знака.

Ионообменная хроматография основана на обратимом стехиометрическом обмене ионов, находящихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника. Разделение достигается за счет обратимого взаимодействия анализируемых веществ с ионными группами сорбента-ионита:



Схема 4.1

Как следует из приведенного уравнения, неорганические или органические ионы поглощаются ионитом, но если потом промыть колонку раствором кислоты (правая часть уравнения), реакция пойдет в другую сторону (справа налево). В результате удерживаемые ионитом ионы снова перейдут в раствор. Этот процесс сорбции и последующего вытеснения ионов и является собственно хроматографическим разделением в ИОХ. Иными словами, процесс хроматографирования в ИОХ состоит в том, что в колонку вводят анализируемый раствор (смесь ионов) и промывают ее специально подобранным растворителем. Разделенные ионы перемещаются вдоль хроматографической колонки с различными скоростями в зависимости от их сродства к иониту, и на выходе из колонки детектируются.

Широкое применение ионообменных процессов в практике началось после создания синтетических ионообменников — так называемых ионооб-

менных смол или ионитов. Применяемые в настоящее время синтетические ионообменники имеют высокую обменную емкость и воспроизводимые ионообменные и другие свойства, устойчивы к действию кислот и оснований, не разрушаются в присутствии многих окислителей, восстановителей и т. д. Обычно синтетический ионообменник представляет собой высокомолекулярный полимер, например поперечно сшитый полистирол, содержащий различные функциональные группы, которые и определяют наиболее характерные свойства смол. Известны также синтетические неорганические иониты, например активированный оксид алюминия, гели на основе соединений железа или циркония. В зависимости от знака заряда функциональных групп ионообменные смолы являются катионитами или анионитами. Катиониты содержат кислотные функциональные группы ($-\text{SO}^-$; $-\text{COO}^-$; $-\text{PO}_2^-$), поэтому каркас катионита, несущий фиксированные отрицательные заряды, заряжен отрицательно. Отрицательные заряды каркаса компенсируются положительными зарядами противоионов, так что в целом катионит остается электронейтральным. Однако противоионы, в данном случае катионы, в отличие от функциональных групп каркаса обладают подвижностью и могут переходить в раствор в обмен на эквивалентное количество ионов из раствора. Этот обмен приводит к установлению подвижного равновесия между ионами, находящимися в фазе смолы, и ионами в растворителе. Наиболее распространенными катионитами являются сульфокислоты, образованные сульфированными продуктами сополимеризации стирола и дивинилбензола. Функциональными группами каркаса анионитов являются четвертичные $-\text{NR}_3^+$, третичные $-\text{NR}_2\text{H}^+$ или первичные $-\text{NH}_3^+$ аммониевые, пиридиновые или другие основания, а в качестве подвижных противоионов выступают анионы. Амфотерные иониты или амфолиты способны осуществлять одновременный обмен катионов и анионов.

Взаимодействие ионообменной смолы с раствором электролита включает несколько сложных процессов, наиболее важными из которых являются собственно ионный обмен, физическая абсорбция ионов и молекул на смоле, набухание смолы за счет поглощения растворителя и проникновения электролита внутрь смолы.

Ионообменная хроматография используется преимущественно для разделения ионов. Количественные определения компонентов после разделения могут быть выполнены любым подходящим методом. В методе ионной хроматографии используются поверхностно-слойные сорбенты (с небольшой емкостью, небольшим размером частиц), повышенное давление на входе в колонку и высокочувствительные детекторы с автоматической записью сигнала. Для ионной хроматографии характерны экспрессность, удобство работы и более высокая разделительная способность. Детекторы ионообменных разделений должны регистрировать концентрацию анализируемых ионов в элюате. Особенно широко в ионной хроматографии используют *кондуктометрический детектор*, являющийся универсальным, так как он реагирует на все ионы в растворе. Применяют также селективные детекторы: *электрохимические (полярографический, кулонометрический) и спектрофотометрический*.

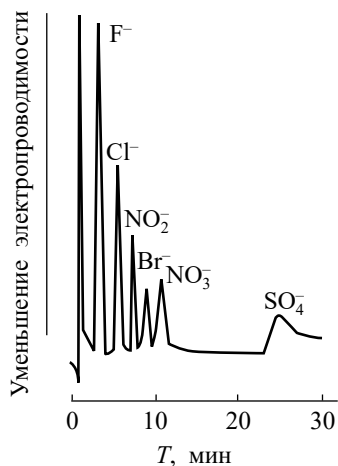


Рис. 4.17. Хроматограмма неорганических анионов. Концентрация анионов 10 мкг/мл. Детектирование кондуктометрическое [Шпигун, Золотов, 1990]

Методом ионной хроматографии определяют очень многие анионы в питьевой и технической воде, в продуктах технологической переработки и др. Описаны методики определения нескольких десятков анионов неорганических и органических кислот, в том числе галогенидов, нитрита, нитрата, сульфата, ацетата.

Число определяемых катионов значительно меньше. Этим методом определяют главным образом катионы щелочных и щелочноземельных металлов, а также органические катионы замещенных солей аммония. Определение многих других катионов оказывается ненадежным, так как они выпадают в осадок в компенсационной колонке с сильно основной смолой.

Ионная хроматография успешно применяется в анализе объектов окружающей среды (атмосферы, воды и т.д.), в клинических исследованиях и многих отраслях промышленности. Пример хроматограммы неорганических ионов приведен на рис. 4.17.

4.1.4.3. Спектральные методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды

Спектроскопические методы анализа основаны на использовании взаимодействия атомов или молекул определяемых веществ с электромагнитным излучением широкого диапазона энергий. Это могут быть (в порядке уменьшения энергии) гамма-кванты, рентгеновское, ультрафиолетовое, видимое, инфракрасное, микроволновое и радиоволновое излучение. Аналитическим сигналом может быть как испускание, так и поглощение излучения.

Атомный спектральный анализ определяет элементный состав образца по атомным (ионным) спектрам испускания и поглощения, **молекулярный спектральный анализ** — молекулярный состав вещества по молекулярным спектрам поглощения, люминесценции и комбинационного рассеяния.

Эмиссионный спектральный анализ проводят по спектрам испускания атомов, ионов и молекул (оптические и рентгеновские спектры), воз-

бужденным различными источниками электромагнитного излучения в диапазоне от γ -излучения до микроволнового.

Абсорбционный спектральный анализ осуществляют по спектрам поглощения электромагнитного излучения анализируемыми объектами (атомами, молекулами, ионами вещества, находящегося в различных агрегатных состояниях).

Методы спектрального анализа чрезвычайно широко используют в экологической аналитической химии. При этом методы атомного эмиссионного спектрального анализа незаменимы при определении следовых количеств тяжелых металлов в воде, воздухе и почве, а абсорбционную спектроскопию используют для идентификации и установления строения органических, металлоорганических соединений и многих неорганических газов.

Важнейшими для экологического мониторинга являются *атомно-абсорбционный* и *атомно-эмиссионный анализ, спектрофотометрический* и *флуориметрический методы, инфракрасная спектрометрия*. Необходимо отметить также применяемую все шире в последние годы *масс-спектрометрию*.

Атомная эмиссионная спектроскопия. Атомный эмиссионный спектральный анализ — метод, основанный на изучении спектра испускания вещества. Наличие в спектре характерных линий, присущих атомам данного элемента, свидетельствует о присутствии этого элемента в анализируемом объекте. Для целей эмиссионного спектрального анализа необходимо перевести анализируемое вещество в возбужденное состояние. Наиболее подходящими для этого являются перевод всей или части пробы в парообразное состояние и возбуждение паров пробы нагреванием их до достаточно высокой температуры (1000–5000 °C). Источниками для этого могут быть электрическая дуга, искра или высокотемпературное пламя.

При возбуждении молекулярное строение анализируемого вещества нарушается: происходит диссоциация большинства молекул и образование новых молекул, устойчивых при температуре разряда. Поэтому, за редким исключением, результаты анализа дают возможность судить об элементарном, а не молекулярном составе пробы, т. е. о природе и количестве входящих в ее состав элементов, а не о тех соединениях, в которые эти элементы входят.

При возбуждении паров анализируемого вещества в высокотемпературном источнике наблюдаются три типа спектров: *линейчатые, полосатые* и *сплошные*.

Линейчатые спектры обязаны своим появлением переходам электронов между энергетическими уровнями возбужденных атомов и ионов. Дискретный характер спектров связан с квантовым характером уровней. *Полосатые спектры* принадлежат молекулам, присутствующим в разряде, и являются результатом возбуждения электронных, колебательных или вращательных уровней молекул.

Испускание атомами электромагнитного излучения происходит за счет изменения внутренней энергии, обусловленной взаимным расположением ядра атома и окружающих его электронов. Законы атомной динамики таковы, что атомы могут находиться только в определенных энергетических

состояниях, т. е. обладать только определенными запасами внутренней энергии: E_0 , E_1 , E_2 и т. д. В нормальном состоянии атомы обладают минимальной энергией E_0 . Для того чтобы получить излучение атомов, последние необходимо возбудить, сообщив им энергию, переводящую атом в одно из состояний с более высоким уровнем энергии. Освобождающаяся при обратном переходе энергия $E = E_1 - E_0$ излучается в виде светового кванта. Частота получающегося излучения равна $\nu = (E_1 - E_0)/h$. Каждый акт соответствует излучению одной линии.

Качественный анализ. Основой качественного спектрального анализа является свойство каждого химического элемента излучать характерный линейчатый спектр. Задача качественного спектрального анализа сводится к отысканию линий определяемого элемента в спектре пробы. Принадлежность линии данному элементу устанавливается по длине волны и интенсивности линии. Однако общее число линий в спектре многих элементов очень велико. Нет необходимости определять длины волн всех спектральных линий в пробе. Требуется установить наличие или отсутствие в спектре так называемых аналитических или последних сигналов.

При уменьшении содержания элемента в пробе интенсивность линий этого элемента в спектре будет уменьшаться, некоторые линии исчезнут и число линий уменьшится. При какой-то очень малой концентрации останется всего несколько линий. Это и есть последние линии, по которым обычно проводится качественный анализ. Последние линии хорошо изучены, их длины волн и характеристику интенсивности можно найти в специальных таблицах и атласах спектральных линий.

Для расшифровки спектра и определения длины волны анализируемой линии пользуются спектрами сравнения, для которых длины волн отдельных линий хорошо известны. Чаще всего с этой целью используют спектр железа, имеющий характерные группы линий в разных областях длин волн. Отсутствие последней линии определяемого элемента в спектре гарантирует отсутствие других линий этого элемента. Однако наличие линии с длиной волны, характерной для последней линии какого-либо элемента, еще не означает, что линия действительно принадлежит именно этому элементу. Окончательную идентификацию проводят, проверяя последние линии всех «подозреваемых» элементов.

Спектральным анализом качественно можно определить более 80 элементов. Предел обнаружения методами качественного спектрального анализа колеблется для разных элементов в очень широких пределах: от 10^{-2} (Hg, Os, U и др.) до $10^{-5}\%$ (Na, B, Bi и др.).

Количественный анализ. Для малых содержаний элемента (именно с такими случаями имеет дело экологическая аналитическая химия) достаточно хорошим приближением является простая линейная зависимость интенсивности излучения (I) от концентрации элемента в пробе:

$$I = aC \text{ (где } C \text{ — концентрация, } a \text{ — коэффициент пропорциональности).}$$

В практике количественного спектрального анализа обычно используют интенсивность не отдельной линии, а отношение интенсивностей двух

спектральных линий, принадлежащих разным элементам. Таким образом, в качестве свойства, связанного с концентрацией элемента, используется отношение интенсивности линии определяемого элемента к интенсивности линии другого элемента (концентрация либо содержание которого известно) в этом же спектре. Такая методика позволяет снизить требования к постоянству условий возбуждения и регистрации спектров.

Линию определяемого элемента обычно называют *аналитической линией* и ее интенсивность обозначают I_a . Вторую линию, обычно называемую *линией сравнения*, выбирают так, чтобы отношение интенсивностей зависело только от концентрации определяемого элемента, но не от условий возбуждения и регистрации спектра. Интенсивность линии сравнения обозначают I_c . Существенно также, чтобы интенсивности выбранных линий не слишком резко различались между собой. Обычно выбирают линии, отношение интенсивностей которых не превышает 10, т. е. находится в пределах $0,1 < I_a/I_c < 10$, так как в противном случае точность определений уменьшается. Иногда в анализируемую пробу специально вводят так называемый *внутренний стандарт*, т. е. элемент, линию которого используют в качестве линии сравнения.

Эмиссионный спектральный анализ является одним из основных методов определения следовых количеств тяжелых металлов в объектах окружающей среды (воздух, вода, почва, растительность, пищевые продукты и др.). Так, этот способ является основой для целого ряда стандартных методик определения следов металлов в воздухе.

Атомно-абсорбционная спектроскопия (атомно-абсорбционный анализ) — метод элементного анализа вещества по атомным спектрам поглощения. В нем измеряют энергопоглощение в газовой фазе при высоких температурах (в пламени), обусловленное незаряженными, невозбужденными свободными атомами. Для наблюдения этих спектров через пар пробы пропускают видимое или УФ-излучение. В результате поглощения квантов излучения электроны атомов переходят с нижних энергетических уровней на возбужденные. Этим переходам в атомном спектре соответствуют так называемые резонансные линии, характерные для данного элемента.

Измерения в атомно-абсорбционном методе основаны на *законе Бугера–Ламберта–Бера*, согласно которому мерой концентрации элемента служит абсорбция (оптическая плотность):

$$A = \lg (I_0/I),$$

где I_0 и I — интенсивности излучения от источника соответственно до и после прохождения через поглощающий слой (подробнее смотри ниже). Здесь необходимо предварительное построение градуировочной кривой «оптическая плотность–концентрация» для каждого определяемого элемента.

Погрешность в рамках рассматриваемого метода определения составляет около 2%, чувствительность (предел обнаружения) — не менее 1 мг/л, в отдельных случаях до 0,005 мг/л. Метод атомно-абсорбционной спектроскопии — один из лучших способов определения металлов в воздухе, воде

и почве. Он может быть использован для определения и некоторых неметаллов (B, Si, As, Se). Достоинства метода атомно-абсорбционной спектроскопии: высокая избирательность определения индивидуальных элементов, низкие значения предела обнаружения, хорошая воспроизводимость и большая производительность (может достигать нескольких сотен определений в 1 ч). Используется в стандартных методиках, по которым определяют более двух десятков элементов и их соединений в воздухе рабочей зоны, в атмосфере в России и США. В этом перечне находятся такие приоритетные загрязнители воздуха и воды, как ртуть, хром, никель, кобальт, кадмий, медь, мышьяк, свинец, бериллий и др.

Разновидностью атомно-абсорбционного анализа является **фотометрия пламени (пламенная фотометрия)** — оптический метод количественного элементного анализа по атомным спектрам поглощения или испускания. Пламя может использоваться не только как атомизатор при измерениях сигнала атомной абсорбции, но и служить источником возбуждения эмиссионных спектров элементов. В последнем случае это **термическая пламенная фотометрия** — вариант эмиссионного спектрального анализа, который широко используется в аналитической практике при определении металлов.

Пламенную фотометрию применяют для определения щелочных (литий, натрий, калий, рубидий, цезий) и щелочноземельных (бериллий, магний, кальций, стронций, барий), а также некоторых других металлов (галлий, индий, таллий, свинец, марганец). Для щелочных металлов предел обнаружения ниже, чем в случае атомной абсорбции, а интервал определяемых содержаний составляет 0,1–0,001 мг/л; для остальных металлов S_n равен 0,1–5 мг/л при относительном стандартном отклонении 0,03.

Метод пламенной фотометрии удобен при определении щелочных и щелочноземельных металлов в сточных и природных водах. При этом важна высокая чувствительность метода, поскольку, например, для лития ПДК равна 0,03 мг/л, а для свинца — 0,1 мг/л.

Атомно-флуоресцентный анализ (атомно-флуоресцентная спектроскопия) — метод количественного элементного анализа по атомным спектрам *флуоресценции* (свечение вещества, возникающее при переходе частиц из возбужденного состояния в основное). Для получения спектров через пар пробы пропускают излучение, частота которого совпадает с частотой флуоресценции определяемых атомов (резонансная флуоресценция). Атомно-флуоресцентная спектроскопия по существу является комбинацией процессов излучения и поглощения. Излучение от внешнего источника поглощается, в результате чего атомы возбуждаются, затем излучают свет, который регистрируется и измеряется.

Растворы исследуемых веществ чаще всего атомизируют в пламени, реже — в электротермических анализаторах. Интенсивность линий флуоресценции пропорциональна концентрации элементов в пробе. Основные достоинства метода: высокая селективность и чувствительность (в растворах — 0,001 мг/л, в порошках — до 10^{-6} – $10^{-7}\%$); большой интервал концентраций, в котором градуировочный график линеен.

Атомно-флуоресцентный анализ применяют в экологическом мониторинге не так часто, как, например, атомный абсорбционный анализ, однако по всем метрологическим характеристикам этот метод практически не уступает другим.

Молекулярный спектральный анализ (молекулярный абсорбционный анализ) основан на поглощении электромагнитного излучения молекулами анализируемого вещества в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра (**спектрофотометрия, фотокolorиметрия, ИК-спектроскопия**). К этой же разновидности аналитических методов относится и **люминесцентный (флуориметрический) анализ**, основанный на измерении излучения, возникающего в результате выделения энергии возбужденными молекулами анализируемого вещества.

В молекулярном спектральном анализе используют избирательное поглощение света молекулами анализируемого вещества. В результате этого процесса молекула поглощающего вещества переходит из основного состояния с минимальной энергией в более высокое энергетическое состояние. В частности, электронные переходы, вызванные поглощением строго определенных квантов световой энергии, характеризуются наличием строго определенных полос поглощения в электронных спектрах изучаемых молекул. Причем абсорбция электромагнитного излучения происходит только в том случае, когда энергия поглощаемого кванта совпадает с разностью энергий между энергетическими уровнями конечного и начального состояний поглощающей молекулы.

Природа полос поглощения в ультрафиолетовой (10–400 нм) и видимой (400–700 нм) областях спектра одинакова и связана главным образом с переходом электронов в поглощающих молекулах или ионах. Поэтому спектры видимой и УФ-областей называют *электронными*. В инфракрасной области (0,8–1000 мкм) природа полос поглощения в большей степени связана с колебаниями атомов в молекулах поглощающего вещества и поэтому соответствующие спектры называют *колебательными*.

Чаще всего исследования методом абсорбционного анализа проводят в жидких растворах (хотя возможны измерения и в других средах). Характер и степень поглощения излучения зависят от природы вещества и его концентрации в растворе. Согласно основному закону светопоглощения *Бугера–Ламберта–Бера*, между ослаблением интенсивности излучения, концентрацией поглощающего вещества и толщиной слоя раствора существует количественная зависимость, выражающаяся уравнением

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon Cl},$$

где I_0 — падающий монохроматический световой поток; I — выходящий световой поток; C — концентрация (моль/л); ϵ — молярный коэффициент ослабления или экстинкции (л/моль·см); l — толщина слоя.

Отношение I/I_0 называется светопропусканием или прозрачностью образца (изменяется от 0 до 100% или от 0 до 1).

$$T = 10^{-\epsilon Cl}, \text{ или } \lg T = -\epsilon Cl, \text{ или } \lg 1/T = \epsilon Cl.$$

Обозначив $\lg 1/T = A$, где A – абсорбция вещества (или используется термин «оптическая плотность»), запишем уравнение в следующей форме:

$$A = \varepsilon Cl.$$

Абсорбция вещества (безразмерная величина) изменяется от нуля (абсолютно прозрачные растворы) до бесконечности (абсолютно непрозрачные растворы).

Таким образом, концентрацию растворенного вещества можно определить без каких-либо химических операций, измеряя абсорбцию вещества в монохроматических лучах с заранее выбранной длиной волны. Такой метод анализа называется **колориметрическим** (фотоколориметрическим). Фотометрические методы (фотоколориметрия и спектрофотометрия) основаны на сравнении поглощения света стандартными и исследуемыми растворами. Измерение оптической плотности стандартного и исследуемого окрашенных растворов всегда производят по отношению к раствору сравнения (нулевому раствору). В качестве раствора сравнения можно использовать часть исследуемого раствора, содержащего все добавляемые компоненты, кроме реагента, образующего с определяемым веществом окрашенное соединение.

Спектрофотометрический метод анализа основан на спектральноизбирательном поглощении монохроматического потока световой энергии при прохождении его через исследуемый раствор. Он более точен, чем традиционные фотоколориметрические методы, и позволяет достигнуть более низких значений C_n для индивидуальных соединений.

В отличие от фотоколориметрии, спектрофотометрический метод применим для измерения светопоглощения в различных областях видимого спектра, а также в УФ- и ИК-областях спектра, что значительно расширяет аналитические возможности метода.

В настоящее время фотометрические методики в практической аналитике загрязнений окружающей среды используются весьма ограниченно и практически полностью (за очень редким исключением) заменены газохроматографическими (анализ органических соединений) или спектральными (анализ металлов) методами. Причиной фактического отказа от их применения послужило, во-первых, широкое внедрение в экологическую аналитическую химию газовой хроматографии (1960–1990-е гг.) и, во-вторых, низкая избирательность электронных спектров поглощения органических соединений, на интерпретации которых основаны фотометрические методы анализа. Последнее связано с характером аналитических сигналов. Они имеют вид широких полос (рис. 4.18).

Это обстоятельство делает практически невозможным избирательный анализ индивидуальных загрязняющих веществ в присутствии сопутствующих им примесей аналогичных соединений, характерных для реальных проб воздуха, воды и почвы. Однако детекторы, построенные на принципах УФ-спектроскопии, нашли широкое применение в жидкостной хроматографии.

Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) — раздел спектроскопии, изучающий спектры поглощения (и отражения) электромагнит-

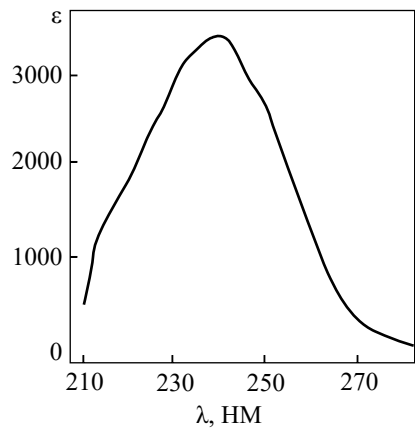


Рис. 4.18. Вид УФ-спектра цикlopentadiена

ных волн в ИК-области (длинноволновая область спектра, границы которой условны). Она начинается за красной границей видимого спектра и далеко заходит в микроволновую область. Для характеристики ИК-спектра вместо длины волн обычно используют волновые числа (величину, обратную длине волн), измеряемые в см^{-1} . В этом случае границы ИК-области спектра простираются от 50 до 5000 см^{-1} .

В поглощении инфракрасного излучения веществом принимает участие система колебательных энергетических уровней молекулы, расстояние между которыми соответствует энергии инфракрасных квантов. Колебательные спектры обусловлены в первую очередь смещениями ядер атомов, т.е. колебаниями атомов и их групп в молекуле, вследствие этого по ИК-спектрам можно устанавливать структуру последней. Основными типами колебаний являются *валентные* и *деформационные* (рис. 4.19, 4.20).

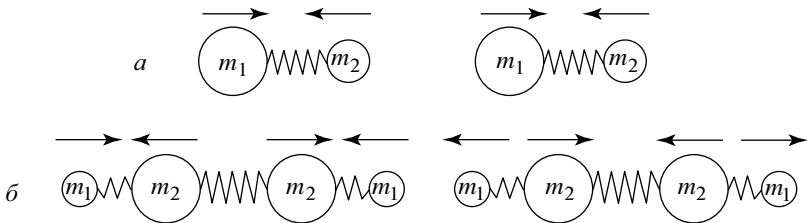


Рис. 4.19. Валентные колебания атомов в молекуле

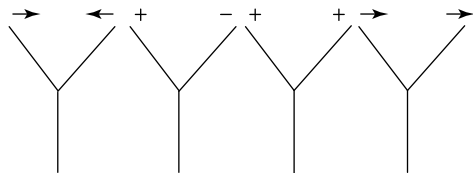


Рис. 4.20. Деформационные колебания атомов в молекуле

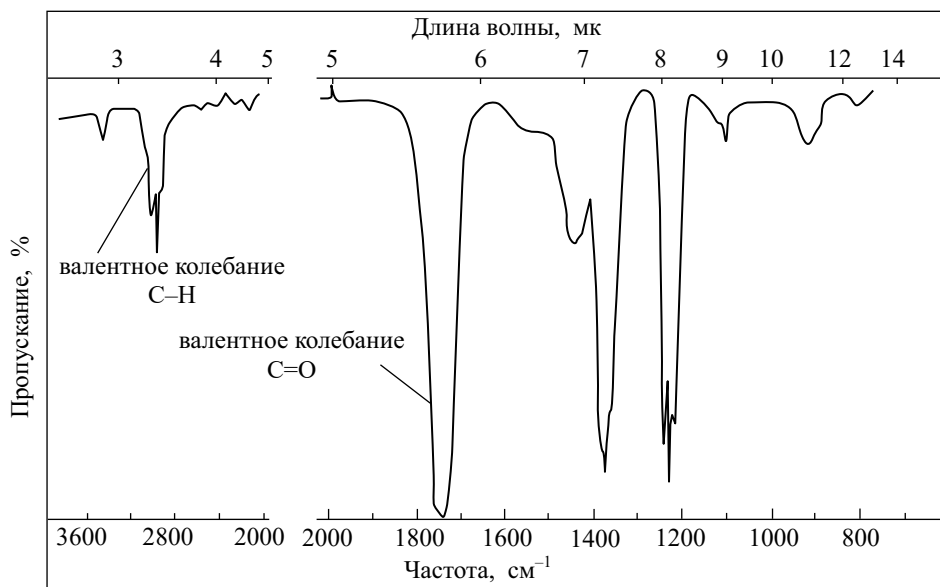


Рис. 4.21. Спектр поглощения ацетона в инфракрасной области

Колебательные спектры обладают высокой специфичностью и широко используются для идентификации веществ (рис. 4.21). Каждому соединению присущ свойственный только ему набор полос и не существует двух веществ, которые имели бы одинаковые колебательные спектры. В настоящее время имеются атласы ИК-спектров для различных классов органических, элементоорганических и неорганических веществ, в которых также указаны условия подготовки образцов и регистрации спектров.

Полосы в колебательных спектрах делятся на два типа: *характеристические* (в основном валентные колебания), присутствие которых в спектре доказывает наличие в исследуемом веществе определенных структурных элементов, и *нехарактеристические*.

Характеристическое колебание принадлежит определенной связи (C–H, O–H, N–H и др.) и, следовательно, имеет достаточно постоянную частоту в различных веществах.

К возможностям метода следует отнести: доказательство присутствия в веществе группировок, обладающих характеристическими частотами колебаний; доказательство тождественности образцов; качественный и количественный анализ смесей при известных спектрах компонентов.

В рамках качественного анализа для расшифровки инфракрасного спектра необходимо идентифицировать полосы поглощения, т.е. установить принадлежность каждой из полос спектра определенным атомным группировкам. Значения волновых чисел для различных групп находят в корреляционных диаграммах и таблицах характеристических частот.

С помощью корреляционных диаграмм устанавливают приблизительно, какая часть инфракрасного спектра представляет для данного исследования

наибольший интерес. Затем по таблицам характеристических частот уточняют положение ожидаемых полос в спектрах. В расшифровке спектров помогают атласы и электронные базы данных, объединяющие спектры веществ определенного класса.

Количественный анализ по инфракрасным спектрам осуществляется в двух направлениях: во-первых, для определения концентраций веществ в растворе и, во-вторых, для определения числа групп, входящих в состав молекулы. Закон Бугера–Ламберта–Бера выполняется и в инфракрасной области, поэтому все виды анализа, рассмотренные для видимой и УФ-области, можно проводить и в инфракрасной части спектра.

В решении проблем охраны окружающей среды ИК-спектроскопия используется прежде всего для идентификации структур неизвестных загрязнителей органической природы. Кроме того, с помощью ИК-спектрометров можно определять на уровне ПДК в атмосфере и воздухе рабочей зоны неорганические газы (CO , CO_2 , NH_3 , HCl , H_2S , SO_2 , O_3 и др.), а также некоторые летучие органические соединения (формальдегид, метанол, пероксиацетилнитрат, муравьиная кислота и др.). На этой основе создано несколько газоанализаторов. Известна также методика определения нефтепродуктов по их ИК-спектрам (CH_2 - и CH_3 -группы), которой широко пользуются в Европе.

Люминесцентные методы анализа: флуоресценция и фосфоресценция. Люминесценцией называют свечение вещества, возникающее при переходе молекул из возбужденного состояния в основное. Люминесценция — довольно распространенное явление. Перевод молекул в возбужденное состояние может осуществляться различными путями, так же как и расходование приобретенной при этом частицами энергии. Если возбуждение происходит за счет поглощения электромагнитного излучения в оптической области, то испускание излучения называют *фотолюминесценцией*.

Хемилюминесценция представляет собой испускание света в результате протекания определенных химических реакций (например, окисление эфирных растворов *n*-бромфенилбромидом магния вызывает зеленовато-голубое свечение).

Качественный анализ (по спектру люминесценции) особенно часто используют для обнаружения полициклических ароматических углеводородов (ПАУ). Количественный анализ основан на зависимости интенсивности люминесценции от количества люминесцирующего вещества.

Люминесцентный анализ применяют для обнаружения урана, редкоземельных (тербий, гадолиний, церий, самарий, европий, торий и др.) и некоторых других элементов (цинк, кадмий, свинец, бериллий и др.) с достаточно низким C_n на уровне 10^{-5} – $10^{-7}\%$, и в некоторых случаях он может составить конкуренцию эмиссионной спектроскопии и атомной абсорбции.

В экологической аналитической химии люминесцентный анализ применяют главным образом для определения в воздухе токсичных неорганических газов и оценки следовых количеств канцерогенных ПАУ в воздухе, воде или почве.

Люминесцентный анализ широко используют для экспрессного определения в экологических пробах (воздух, вода, почва и др.) тяжелых металлов, ионов и органических соединений различных классов на уровне ПДК.

Помимо прямых определений, *спектрофлуориметр* (прибор для люминесцентных методов анализа) можно использовать в качестве детектора жидкостного хроматографа, например при определении ПАУ в пробах воздуха, воды, почвы.

Масс-спектрометрия (МС) — метод анализа вещества, основанный на ионизации атомов и молекул, входящих в состав проб, и регистрации спектра масс образовавшихся ионов. Фактически метод сводится к определению отношения массы к заряду и относительного количества ионов, образующихся при ионизации пробы.

С использованием масс-спектрометрии связаны наиболее существенные успехи в экологической аналитической химии за последние годы — определении загрязняющих веществ практически любой структуры в воздухе, воде, почве, донных отложениях, растительности, пищевых продуктах и др. Однако в этой отрасли анализа МС имеет небольшое самостоятельное значение, и его применение чрезвычайно эффективно лишь в комбинации с газовой хроматографией или ВЭЖХ для надежной идентификации компонентов сложной смеси.

Масс-спектрометрия в отличие от других физико-химических методов анализа относится к деструктивным методам (при проведении анализа образец разлагается и исследованию подвергаются его фрагменты). Метод основан на разрушении молекулы под действием *электронного удара* и *химической ионизации*, а также на процессе регистрации отношения массы к заряду образующихся осколков (рис. 4.22). Ионизация с помощью электронного удара — это получение ионов при воздействии пучка электронов, генерируемого нагретым катодом, на молекулу. Ионы могут образоваться также в результате вторичного процесса при протекании ион-молекулярной реакции в газовой фазе. Этот способ называют химической ионизацией. Разработаны и другие механизмы формирования ионов, но они применяются реже.

Масс-спектрометрия позволяет проводить идентификацию структур исследуемых соединений, определение молекулярной массы и бруттоформулы по картине спектра в области молекулярного иона, дает возможность установления характера объекта изучения, принадлежности к тем или иным классам органических веществ. Этот вид анализа позволяет выявлять отдельные фрагменты структуры по гомологическим сериям молекулярного и главных осколочных ионов.

Масс-спектрометрию применяют для исследования всех элементов и соединений, которые можно перевести в парообразное состояние. Этот метод позволяет проводить анализы качественного и количественного состава смесей, содержащих частицы разной массы. Для элементов и неорганических продуктов задача заключается в установлении изотопного состава и в определении следовых количеств веществ. Для органических соединений масс-спектрометрия применяется для идентификации и установления их структуры. Метод МС обладает высокой чувствительностью и быстродействием.

Масс-спектр вещества — это совокупность сигналов всех образовавшихся ионов, разделенных в зависимости от отношения их массы к заряду.

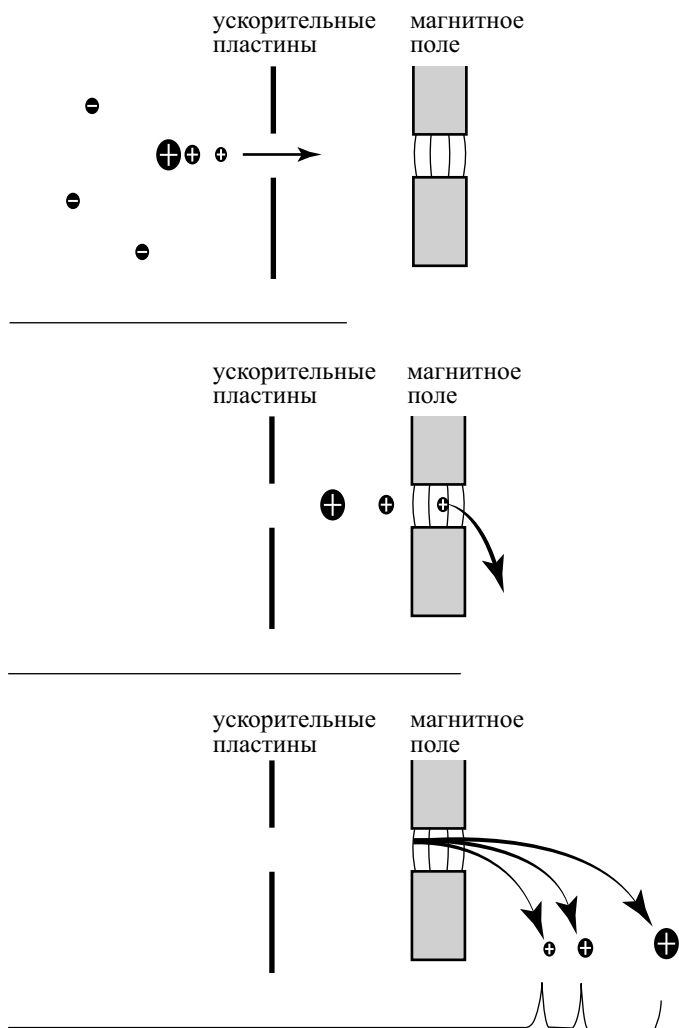


Рис. 4.22. Схема формирования масс-спектра

Сигналы детектируются с помощью фотоэлектронных умножителей и записываются.

Прежде всего на спектрограмме размечают шкалу массовых чисел ионов, измеряют интенсивности всех пиков и представляют полученный спектр в нормализованном виде, при этом за 100% принимается или интенсивность максимального пика (первый способ), или сумма интенсивностей всех пиков (второй способ). Первый способ представления спектра удобен при структурном анализе и идентификации соединений. Второй способ является более строгим и используется при количественных исследованиях фрагментов органических продуктов. Масс-спектры представляются в графическом виде (рис. 4.23) или цифровой форме.

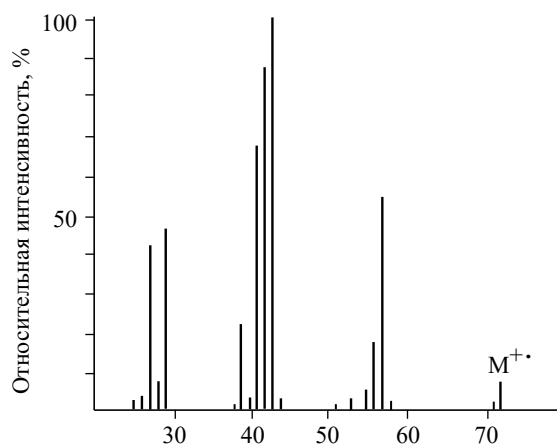


Рис. 4.23. Графическая форма представления масс-спектра

К основным областям применения масс-спектрометрии относятся:

- 1) изотопный анализ в геохимии, космохимии, геологии (определение абсолютного возраста горных пород), в ядерной технике, химии, биологии и др.;
- 2) элементный анализ неорганических веществ (горные породы, металлы, полупроводники и др.); метод позволяет проводить локальный и послойный элементный анализ пробы, получать сведения о структуре и фазовом составе твердых тел;
- 3) экспресс-анализ газовых смесей в химической промышленности и медицине (анализ растворенных в крови и выдыхаемых газов), изучение молекулярного и ионного состава атмосферы Земли и других планет;
- 4) исследование элементарных химических реакций и определение термодинамических величин в процессах ионизации;
- 5) молекулярный анализ органических веществ и их смесей (нефтепродукты, вещества биологического происхождения, анализ полимеров, металлоорганических соединений и др.).

Однако для органических смесей МС имеет ограниченные возможности, так как при исследовании многокомпонентных систем органических соединений многие масс-спектры перекрываются, и достоверность идентификации невысока. Наоборот, при определении изотопного и элементного состава неорганических веществ можно достаточно надежно определять в одной пробе до нескольких десятков элементов.

В последние десятилетия благодаря бурному развитию ядерной физики и компьютерного обеспечения аналитических исследований получили распространение ядерно-физические методы анализа объектов окружающей среды и прежде всего **спектроскопия ядерного магнитного резонанса (ЯМР-спектроскопия)**.

ЯМР является методом анализа и исследования структуры вещества, в основе которого лежит резонансное поглощение электромагнитных волн веществом в постоянном магнитном поле, обусловленное ядерным магнетизмом.

Этот вид спектроскопии основан на простых принципах. Ядра некоторых атомов действуют как магниты, которые в отсутствие магнитного поля ориентированы случайным образом. В магнитном поле ядра этих атомов поворачиваются в направлении поля или против него. Таким образом, во внешнем магнитном поле такие ядра могут находиться в двух энергетических состояниях: они ориентированы по полю или против поля. В ЯМР-спектроскопии определяется энергия, необходимая для изменения направления этих ядер в магнитном поле. Рассмотрим физические принципы этого процесса подробнее.

Взаимодействие магнитного момента ядра с внешним магнитным полем приводит в соответствие правилам квантовой механики с диаграммой ядерных энергетических уровней, так как магнитная энергия ядра может принимать лишь некоторые дискретные значения — так называемые *собственные значения*. Этим собственным значениям энергии соответствуют *собственные состояния* — те состояния, в которых только и может находиться элементарная частица. Эти состояния называются стационарными состояниями. Магнитные моменты ядер могут иметь только два значения, равные по величине, но противоположные по знаку, соответствующие спиновым квантовым числам.

Эти значения *вырождены* (не отличимы друг от друга) в отсутствие магнитного поля. Вырождение снимается только в однородном магнитном поле за счет взаимодействия ядерного магнитного момента с внешним магнитным полем. Энергетический уровень расщепляется на два. С помощью высокочастотного электромагнитного излучения можно вызвать переходы между собственными состояниями на диаграмме энергетических уровней. При переходе с нижнего уровня на верхний происходит поглощение энергии. Поглощение энергии можно обнаружить, усилить и записать как спектральную линию (резонансный сигнал).

Сигналы ЯМР отражают *влияние целого ряда слабых взаимодействий* между ядрами и электронами внутри молекулы, между различными ядрами одной молекулы и между ядрами соседних молекул. Анализ влияния этих взаимодействий на аналитические сигналы позволяет делать заключение об электронной и пространственной структуре исследуемых частиц. Резонансный сигнал можно получить от ядра не каждого элемента. Ядра с четными числами протонов не имеют спина. Их магнитный момент также равен нулю. Именно поэтому ядра с четным массовым числом и четным атомным номером не будут обладать магнитными свойствами и не дают сигналов ЯМР. Ядра с нечетным массовым числом имеют отличный от нуля спин. Магнитными свойствами (ненулевыми ядерными магнитными моментами) всегда обладают ядра с массой, выражаемой нечетным числом: ^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F , ^{31}P и т. д. (ядра, имеющие полуцелочисленный спин $I = 1/2, 3/2, 5/2$). Спектры ЯМР этих атомов получили большое распространение в различных областях аналитической химии.

Одним из распространенных ядер, сигналы которого используются в методе ЯМР, является ядро водорода ^1H , спин которого равен $1/2$. Резонансные

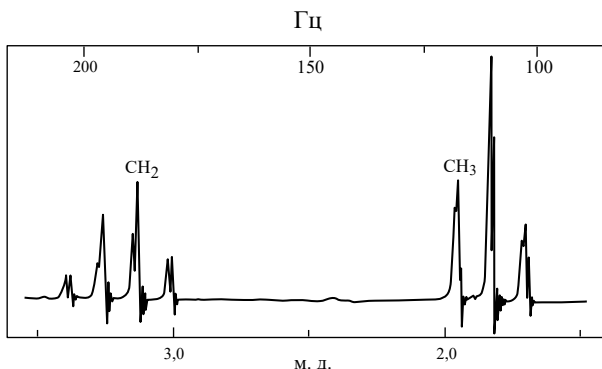


Рис. 4.24. Пример ЯМР ^1H — спектра (иодистый этил $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$)

линии в спектрах растворов получаются узкими, что упрощает их интерпретацию. Этот раздел всего метода получил название ЯМР ^1H -спектроскопия.

Спектроскопия ядерного магнитного резонанса — один из самых информативных методов анализа. Это метод исследования молекулярной структуры и динамики молекул, межмолекулярных взаимодействий, механизмов химических реакций. С его помощью возможно установление структуры промежуточных продуктов химической реакции: ионов, радикалов, ионрадикалов и др. ЯМР-спектроскопию применяют для количественного анализа веществ в различных агрегатных состояниях, сложных смесей: продуктов реакции, стереоизомеров, таутомеров и др. Все это обусловлено простотой получения спектров и их высокой информативностью. Спектры ЯМР индивидуальны, так как их вид и характеристики зависят от взаимодействия ядер и электронов, т. е. определяются всей структурой молекулы (рис. 4.24).

Исследуя аналитические пробы методом ЯМР, можно получить уникальную информацию о структуре молекул — из каких групп атомов они состоят и какова их пространственная конфигурация. Это позволяет оказать серьезную помощь при идентификации компонентов сложных смесей (в том числе и в экологическом мониторинге), разделенных хроматографическими методами. Также возможно использование ЯМР-спектров в качестве дополнительного средства идентификации компонентов смесей поллютантов неизвестного состава после их анализа методами ГХ/МС или ГХ/ИК.

4.1.4.4. Электрохимические методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды

Среди подходов и средств, которыми располагает современная аналитическая химия, **электрохимические (электроаналитические)** методы занимают заметное место по частоте применения при решении проблем охраны окружающей среды.

Электрохимические методы анализа и исследования основаны на использовании и изучении процессов, протекающих на поверхности электро-

да или в приэлектродном пространстве. Любой электрический параметр (потенциал, сила тока, сопротивление и др.), функционально связанный с концентрацией анализируемого раствора и поддающийся корректному измерению, может служить аналитическим сигналом.

В основе электрохимических методов лежит *процесс электролиза — химических реакций, протекающих под действием электрического тока на электродах, помещенных в раствор электролита*. Для любого рода электроаналитических измерений необходима электрохимическая цепь или электрохимическая ячейка, составной частью которой является анализируемый раствор. При электролизе удается осуществлять реакции окисления и восстановления с высоким выходом и селективностью, что трудно достигнимо в обычных химических процессах. Благодаря этому при использовании электрохимических методов можно измерять очень низкие концентрации многих приоритетных загрязняющих веществ, относящихся к неорганическим и органическим соединениям.

В результате электроаналитические способы анализа при контроле состояния окружающей среды способны обеспечить определение огромного числа как неорганических, так и органических экологически опасных веществ. Для них характерны высокая чувствительность, селективность, быстрота отклика на изменение состава анализируемого объекта, легкость автоматизации и возможность дистанционного управления. И что немало важно, они не требуют дорогостоящего аналитического оборудования и могут применяться в лабораторных, производственных и полевых условиях. Однако несмотря на все достоинства, электрохимические методы используются в экологической аналитической химии реже, чем хроматографические и спектральные, особенно при определении органических соединений. Это связано с тем, что хроматографический анализ и зачастую связанный с ним спектральный (см. разд. 4.1.4.5) основаны на предварительном разделении десятков и сотен компонентов смесей, и поэтому проблемы мешающего влияния примесей, сопутствующих целевым определяемым веществам, практически не существует.

Тем не менее электрохимические методы нашли свое место в анализе тяжелых металлов, относящихся к наиболее опасным загрязнителям окружающей среды, а также в качестве альтернативного метода при идентификации некоторых токсичных летучих органических соединений (альдегидов, аминов, анилинов, нафтолов, хинонов и др.) в дополнение к хроматографии.

Наиболее широко в экологическом мониторинге распространены три электроаналитических метода: **вольтамперометрия, кулонометрия и потенциометрия**.

Вольтамперометрия. К ней относится целая группа методов, основанных на изучении зависимости силы тока в электрохимической ячейке от величины потенциала, приложенного к погруженному в анализируемый раствор индикаторному электроду. Эти методы можно классифицировать следующим образом: **полярография** (*классическая или постоянноточковая; осциллографическая или хроноамперометрия; импульсная* — с наложением импульсов напряжения; *переменноточковая* — с наложением переменного на-

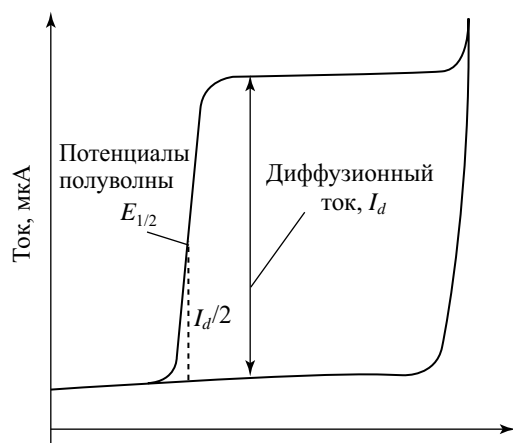


Рис. 4.25. Общий вид классической полярограммы

пряжения), вольтамперометрия (*прямая, косвенная* или *амперометрическое титрование, инверсионная*).

Присутствующие в растворе вещества окисляются или восстанавливаются на индикаторном электроде. В ячейку помещают помимо индикаторного еще электрод сравнения со значительно большей поверхностью. Последнее необходимо для того, чтобы при прохождении тока его потенциал практически не менялся. В качестве индикаторных электродов наиболее часто используют стационарные и вращающиеся электроды из платины или графита, а также ртутный капаящий электрод (классическая полярография). Качественный и количественный составы раствора могут быть установлены из вольтамперограмм — кривых зависимости тока от приложенного к электролитической ячейке напряжения (рис. 4.25).

Качественной характеристикой, характерной для анализируемого вещества, является так называемый потенциал полувольты $E_{1/2}$. Количественной характеристикой служит величина диффузионного тока I_d , пропорциональная концентрации определяемого компонента в растворе. Важным достоинством методов вольтамперометрии является возможность одновременного определения двух и более компонентов в одном растворе (рис. 4.26). Нижняя

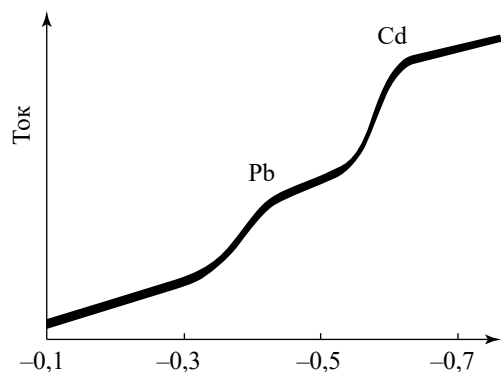


Рис. 4.26. Общий вид классической полярограммы смеси Pb^{2+} и Cd^{2+}

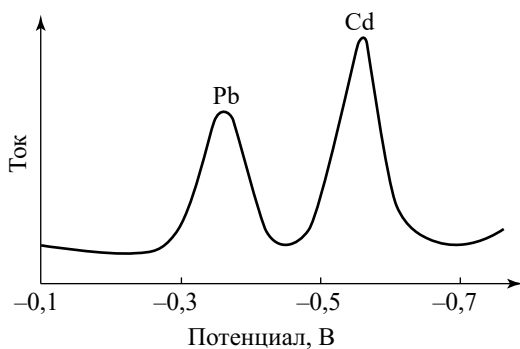


Рис. 4.27. Общий вид дифференциальной импульсной полярограммы смеси Pb^{2+} и Cd^{2+}

граница определяемых концентраций в классической вольтамперометрии с линейным изменением потенциала индикаторного электрода достигает 10^{-6} моль/л. Для ее снижения до 10^{-8} моль/л используют усовершенствованные варианты вольтамперометрии — переменноточковую и импульсную. Вид импульсной вольтамперограммы представлен на рис. 4.27.

Эффективным способом существенного повышения чувствительности метода вольтамперометрии до 10^{-10} моль/л для неорганических загрязнителей является предварительное концентрирование определяемого компонента на поверхности индикаторного электрода с последующим электрохимическим растворением концентрата и регистрацией величины тока электроосложения — инверсионная вольтамперометрия (ИВ). Известны несколько способов накопления определяемого вещества на электроде.

1. Катион металла электролитически восстанавливают до металла с образованием амальгамы на ртутном электроде или пленки металла на поверхности твердого электрода. Выделенный на электроде металл анодно растворяют, поэтому данный вариант называют анодной ИВ. Чрезвычайно эффективен для определения содержания ионов тяжелых металлов в окружающей среде. Пример вольтамперограммы приведен на рис. 4.28.
2. Определяемое вещество (например, серосодержащее органическое соединение) концентрируют на поверхности ртутного электрода в виде осадка с ионами ртути. Осадок затем катодно растворяют, поэтому этот вариант назван катодной ИВ.
3. Соединения, обладающие поверхностно-активными свойствами (органические вещества или комплексы металлов с органическими реагентами), концентрируют на поверхности индикаторного электрода за счет адсорбции и затем электрохимически восстанавливают или окисляют. Этот вариант называют адсорбционной ИВ.

Вольтамперометрические методы (особенно такие чувствительные, как дифференциальная импульсная полярография и инверсионная вольтамперометрия) постоянно используются при решении проблем охраны окружающей среды. Эти методы применимы для определения как неорганических, так и органических веществ. С помощью метода инверсионной вольтамперометрии чаще всего решают проблему определения следовых количеств

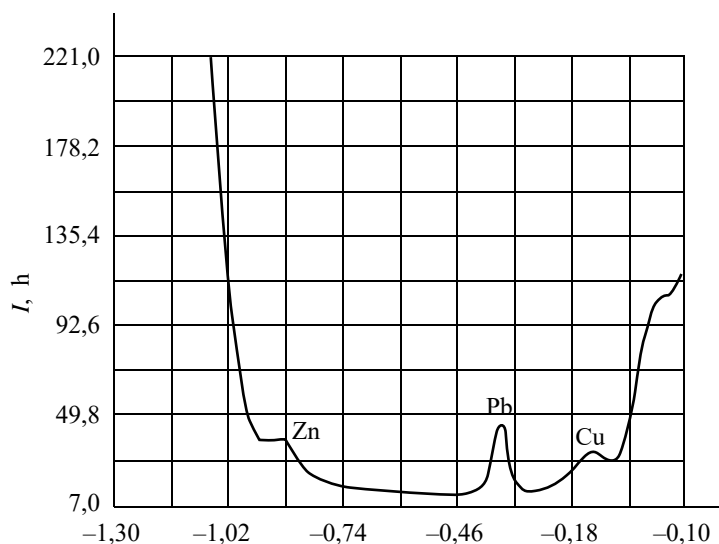


Рис. 4.28. Вид инверсионной вольтамперограммы смеси Cu^{2+} , Pb^{2+} и Zn^{2+} (проба воды реки Которосль, Ярославская область)

тяжелых металлов в водах и биологических материалах (рис. 4.28). Важным достоинством вольтамперометрии является возможность идентифицировать формы нахождения ионов металлов в водах. Это позволяет реально оценивать качество воды, так как разные химические формы существования металлов обладают разной степенью токсичности. Из органических веществ можно определять соединения, обладающие группами, способными к восстановлению (альдегиды, кетоны, нитро-, нитрозосоединения, ненасыщенные соединения, галогенсодержащие соединения, азосоединения) или окислению (ароматические углеводороды, амины, фенолы, алифатические кислоты, спирты, серосодержащие соединения). Возможности определения органических веществ методом инверсионной вольтамперометрии существенно расширяются при использовании химически модифицированных электродов. Модификацией поверхности электрода полимерными и неорганическими пленками, включающими реагенты со специфическими функциональными группами, в том числе и биомолекулы, можно создать для определяемого компонента такие условия, когда аналитический сигнал будет практически специфичным. Использование модифицированных электродов обеспечивает избирательное определение соединений с близкими окислительно-восстановительными свойствами (например, пестицидов и их метаболитов) или электрохимически неактивных на обычных электродах. Вольтамперометрию применяют для анализа всех сред: растворов, газов, образцов почвы и биосубстратов. Разработано большое количество вольтамперометрических анализаторов для работы в полевых условиях.

Кулонометрия. Метод анализа, основанный на измерении количества электричества, прошедшего через электролизер при электрохимическом

окислении или восстановлении вещества на рабочем электроде. Его фундаментальной основой является закон Фарадея:

$$m = QM/Fn,$$

где m — масса электрохимически превращенного вещества, Q — количество электричества, M — относительная молекулярная или атомная масса вещества, n — число электронов, вовлеченных в электрохимическое превращение одной молекулы (атома) вещества, F — постоянная Фарадея. Таким образом, зная количество электричества, прошедшего через электролизер, можно оценить содержание того или иного электрохимически активного компонента.

Различают прямую кулонометрию и кулонометрическое титрование. В первом случае определяют электрохимически активное вещество, которое осаждают (или переводят в новую степень окисления) на электроде при заданном потенциале. При этом затраченное количество электричества пропорционально количеству прореагировавшего вещества. Во втором случае в анализируемый раствор вводят электрохимически активный вспомогательный реагент, из которого электролитически генерируют титрант, и он количественно химически взаимодействует с определяемым веществом. Содержание определяемого компонента оценивают по количеству электричества, прошедшего через раствор при генерировании титранта вплоть до момента завершения химической реакции, который устанавливают, например, с помощью индикаторов. Важно, чтобы при проведении кулонометрического анализа в исследуемом растворе отсутствовали посторонние вещества, способные вступать в электрохимические или химические реакции в тех же условиях.

Кулонометрию используют для определения как следовых (на уровне 10^{-9} – 10^{-8} моль/л), так и весьма больших количеств веществ с высокой точностью. Кулонометрически можно определять многие неорганические компоненты (практически все металлы, в том числе тяжелые, галогены, нитриты, нитраты) и ряд органических веществ (ароматические амины, нитро- и нитрозосоединения, фенолы, азокрасители). Автоматические кулонометрические анализаторы применяют для определения очень низких содержаний (до $10^{-4}\%$) газообразных загрязнений (SO_2 , O_3 , H_2S , NO , NO_2) в атмосфере.

Потенциометрия. Метод анализа, основанный на зависимости электродного потенциала E от активности компонентов электрохимической реакции:

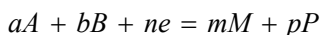


Схема 4.2

При потенциометрических измерениях гальванический элемент составляют из индикаторного электрода, потенциал которого зависит от активности одного из компонентов раствора, и электрода сравнения и измеряют электродвижущую силу этого элемента.

Различают прямую потенциометрию и потенциометрическое титрование. Прямая потенциометрия применяется для непосредственного определения активности ионов по значению потенциала (E) соответствующего индикаторного электрода. В методе потенциометрического титрования ре-

гистрируют изменение E в ходе реакции определяемого компонента с соответствующим титрантом.

При решении задач оценки состояния окружающей среды широко применяют метод прямой потенциометрии с использованием *мембранных ионоселективных электродов* (ИСЭ) — ионометрию. В отличие от многих других методов анализа, позволяющих оценить лишь общую концентрацию веществ, ионометрия позволяет оценить активность свободных ионов и поэтому играет большую роль в изучении распределения ионов между их различными химическими формами.

Одним из основных показателей состояния окружающей среды является ее pH, определение которого обычно проводят с помощью стеклянных электродов. Стеклянные электроды, покрытые полупроницаемой мембраной с пленкой соответствующего электролита, используют в анализе вод и атмосферы для контроля загрязнений (NH_3 , SO_2 , NO , NO_2 , CO_2 , H_2S). ИСЭ применяют обычно при контроле содержания анионов, для которых традиционно существует значительно меньше методов определения, чем для катионов. К настоящему времени разработаны и повсеместно применяются ИСЭ для определения F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO^- , CN^- , NO^- , NO_2^- , позволяющие определять указанные ионы в широком интервале концентраций.

Одной из важных областей применения ионометрии являются гидрохимические исследования и определение концентрации анионов и катионов в разных типах вод (поверхностных, морских, дождевых). Другая область применения ИСЭ — анализ пищевых продуктов и биосубстратов.

В настоящее время существуют носители, селективные практически к любому типу органических соединений. Перспективным направлением является использование ферментных электродов, в мембрану которых включены иммобилизованные ферменты. Эти электроды обладают высокой специфичностью, свойственной ферментативным реакциям. С их помощью, например, удастся определять ингибирующие холинэстеразу инсектициды при крайне низких концентрациях (до 1 мкг/л).

4.1.4.5. Гибридные методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды

Надежная идентификация, которая является фундаментом любой аналитической методики, при прочих равных условиях (квалификация исполнителя и наличие соответствующей аппаратуры) возможна лишь в случае использования нескольких приемов из арсенала аналитической химии. Например, в рамках хроматографического анализа это могут быть комбинации характеристик удерживания целевых компонентов с информацией о составе пробы, полученной с помощью одного селективного детектора, или комбинации двух-трех селективных детекторов, или комбинации универсального и одного-двух селективных детекторов.

Еще более надежными являются результаты идентификации загрязнителей окружающей среды, полученные при использовании комбинации методов — ВЭЖХ и газовой хроматографии, тонкослойной хроматографии

и газовой, ТСХ и ВЭЖХ и др. При определении в воздухе, воде или почве обладающих выраженной канцерогенной активностью полициклических ароматических углеводородов можно получить почти однозначные результаты после отделения сопутствующих (и мешающих определению) примесей — углеводородов других классов и их производных — методом ВЭЖХ или ТСХ с последующим анализом выделенных фракций методом газовой хроматографии.

Большинство анализируемых образцов в экологической аналитической химии представляют собой сложные смеси. Даже при использовании эффективных способов пробоподготовки для выделения целевых компонентов анализировать обычно все же приходится смесь. Поэтому наиболее эффективны в данном случае гибридные методы анализа, основанные на предварительном разделении компонентов смесей химических соединений методами газовой, высокоэффективной жидкостной или тонкослойной хроматографии с последующим определением (идентификацией) разделенных соединений с помощью масс-спектрометрии (ГХ/МС), ИК-спектроскопии (ГХ/ИК), ЯМР-спектроскопии (ГХ/ЯМР) или их комбинаций, например с элементспецифическим атомно-эмиссионным детектором.

Применяя гибридные методы, можно в известной мере приблизиться к решению главной проблемы экологической аналитической химии — достоверной идентификации токсичных химических соединений, особенно летучих органических продуктов, которые составляют значительную часть всех загрязнений окружающей среды, при определении загрязняющих веществ в воздухе, воде, почве, растительности и пищевых продуктах. Эта проблема имеет принципиальное значение, так как ошибка на стадии идентификации делает дальнейший анализ бессмысленным.

Наибольшее распространение для обнаружения и идентификации загрязняющих веществ различного происхождения получил метод *хромато-масс-спектрометрии*.

Хромато-масс-спектрометрия является незаменимым методом при обнаружении, идентификации и определении летучих органических соединений в городском воздухе. В сети наблюдений за состоянием атмосферного воздуха в городах с помощью различного рода газоанализаторов, работающих в системе мониторинга, фиксируются лишь содержания неорганических загрязнителей, а сведений о содержании летучих органических соединений (за исключением фенола и суммы углеводородов) практически нет. Поэтому при необходимости знать истинную картину загрязнения городского воздуха приходится обращаться к газовой хроматографии или хромато-масс-спектрометрии. В последнем случае получают детальный состав сложной смеси загрязнителей, большинство из которых относится к приоритетным.

Другим, не менее значимым, чем хромато-масс-спектрометрия, методом является комбинация хроматографического разделения с ИК-спектроскопией. Применение ГХ/ИК-спектроскопии для надежной идентификации компонентов сложных смесей загрязнений (особенно органической природы) основано на том, что, как и масс-спектры, ИК-спектры индивидуальных соединений настолько характерны для каждого вещества, что их

называют «отпечатками пальцев». В настоящее время существуют комбинированные приборы — газовый или жидкостный хроматограф–инфракрасный спектрометр, рассчитанные на регистрацию ИК-спектров соединений, разделяемых в реальном масштабе времени (менее 1 с).

Ядерный магнитный резонанс высокого разрешения — один из важнейших методов качественного и количественного анализа сложных смесей, а также исследования строения и реакционной способности молекул. Однако из всех спектроскопических методов, которые широко применяются в комбинации с газовой хроматографией и ВЭЖХ, спектроскопия ядерного магнитного резонанса имеет наименьшую чувствительность. Об этом приходится сожалеть, так как спектроскопия ЯМР дает большой объем специфической информации, которая часто необходима для определения структуры химических соединений, разделенных методом газовой хроматографии.

4.1.4.6. Тест-методы анализа состояния окружающей среды

Поскольку анализ следовых количеств поллютантов чрезвычайно дорог, очень часто появляется необходимость в быстрых и достаточно простых методах обнаружения опасных загрязнителей окружающей среды. Ускорения получения данных можно добиться, применяя тест-методы (быструю и простую оценку присутствия и/или содержания химического компонента в образце). Общий принцип почти всех химических тест-методов — это использование аналитических реакций и реагентов в условиях и формах, обеспечивающих получение визуально наблюдаемого или легко измеряемого эффекта: например, интенсивность окраски бумаги или длина окрашенной части индикаторной трубки (рис. 4.29). Концентрацию анализиру-

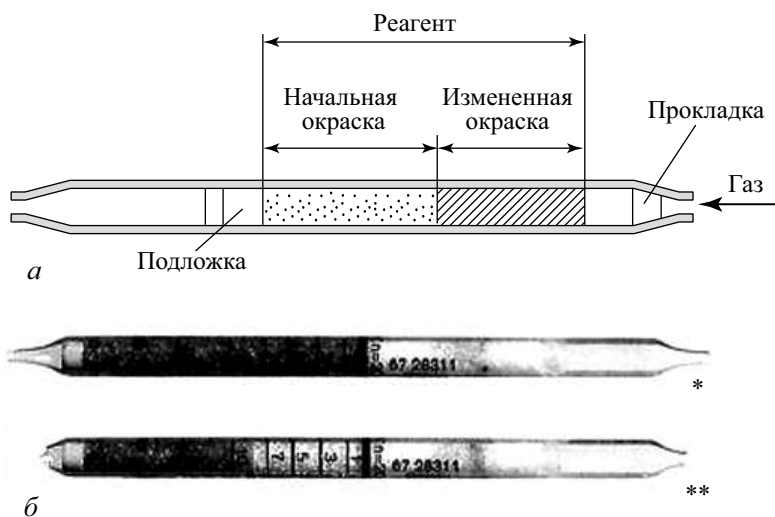


Рис. 4.29. Индикаторная трубка: а) — устройство; б) — индикаторная трубка до (*) и после (**) анализа

емого компонента определяют по изменению интенсивности окраски или длины окрашенного индикаторного порошка (например, при пропускании через индикаторную трубку определенного объема анализируемого воздуха). Реагенты и различные добавки используют в виде заранее приготовленных растворов (в ампулах или капельницах) или иммобилизованными на твердом носителе — бумаге, силикагеле.

В случаях применения тест-методик уместна методология скрининга, которая допускает неправильные положительные результаты, но полностью исключает неправильные отрицательные результаты. При этом пробы, давшие положительный результат, анализируются далее с применением более совершенных и чувствительных методов, в то время как отрицательные результаты скрининга принимают без дополнительной проверки. Таким образом, удастся значительно сократить объем работы и уменьшить стоимость аналитического контроля. Надежность результатов скрининга повышается при использовании двух независимых методов, например иммунохимического анализа и тонкослойной хроматографии. В отдельных случаях, например при анализе биологических объектов, в которых содержание определяемых компонентов относительно высокое, метод ТСХ дает вполне удовлетворительные результаты. Однако в силу низкой разделяющей способности тонкого слоя сорбента ТСХ обычно используется в сочетании с другими, более эффективными методами анализа. Если различные методы дают противоречивые данные, то их проверяют с помощью более селективных и чувствительных методик и приборов. Следует заметить, что различия могут быть связаны и с «залповыми» выбросами загрязнителей.

Очень удобны тест-системы для оценки обобщенных показателей изучаемого объекта, например химического потребления кислорода или суммарного содержания тяжелых металлов в водах. По мере их совершенствования тест-методы все в большей степени служат единственным и окончательным средством анализа.

Особую группу тест-средств составляют так называемые химические дозиметры, предназначенные для оценки суммарного количества вещества, появившегося в изучаемой среде за определенное время.

Особое значение имеют тест-методы для анализа «на месте», вне лаборатории, поскольку тест-системы для химического анализа представляют собой простые, портативные, легкие, дешевые аналитические средства и соответствующие экспрессные методики для обнаружения и определения веществ. Для них характерны отсутствие существенной пробоподготовки (иногда без отбора проб), неиспользование сложных стационарных приборов, лабораторного оборудования. Нет необходимости в сложной обработке результатов, а также подготовленном персонале. В большинстве случаев применяют автономные средства однократного использования, что расширяет возможности и территориальный размах экологического мониторинга.

4.2. Методы защиты окружающей среды

Увеличивающееся антропогенное воздействие на биосферу заставило разработать комплекс мер по его минимизации, получивший название **методы защиты окружающей среды**. В значительной степени это касается *снижения химической нагрузки на зону жизни*.

Разработан целый ряд подходов, которые прежде всего касались введения административных методов, предписывающих контролировать нежелательные выбросы и уничтожение образующихся в результате химических процессов вредных веществ (конечная очистка отходов производства, защита окружающей среды в рамках производственного цикла). При этом подходе избавление от нежелательных ксенобиотиков проходило не в процессе их образования, а «на конце трубы». Появилась необходимость разработки многочисленных методов очистки газовых выбросов, сбросов в водоемы, захоронения и утилизации твердых отходов. Однако эти меры не решали полностью всех проблем защиты окружающей среды, особенно *эффективного использования природных ресурсов и повышенного риска техногенных аварий*, так как опасные ксенобиотики только изолировались от биосферы либо недостаточно эффективно (в том числе и с экономической точки зрения) перерабатывались. В последнее время происходит сдвиг от традиционных методов, предписывающих контролировать нежелательные выбросы и уничтожать образующиеся в результате химических процессов вредные вещества, к принципиально иным, инновационным методам защиты окружающей среды. Среди них можно отметить высокоэффективный экологический анализ, учет и вычисление всего баланса реагентов, участвующих в производственном процессе, определение способов минимизации твердых отходов, испарений, подбор ингредиентов промышленного производства по экономическим и экологическим параметрам и особо методы «зеленой химии».

В данной главе рассмотрены как традиционные подходы к минимизации воздействия химических соединений искусственного происхождения на биосферу, так и инновационные направления.

4.2.1. Защита от выбросов в атмосферу

Защита атмосферы включает комплекс технических и административных мер, прямо или косвенно направленных на уменьшение *загрязнения воздуха*, являющегося следствием промышленного развития.

По продолжительности программы защиты атмосферы подразделяются на долговременные, средней продолжительности и кратковременные.

Основные стадии планирования мероприятий по защите атмосферы:

- оценка возможных загрязнений (примерный долгосрочный прогноз загрязнения атмосферы);
- создание концепции защиты атмосферы от загрязнения (основная концепция, базирующаяся на долговременных условиях, — топливные

и сырьевые ресурсы, международные соглашения и на обобщенном подходе к долговременному планированию);

- программы ограничения и контроля выбросов.

Важнейший фактор в формировании прогнозов по защите атмосферы — количественная оценка будущих выбросов. Она делается на основе анализа источников выбросов за последние годы. Затем необходим прогноз о возможном уровне выбросов на предстоящие 10–15 лет с учетом развития национальной экономики. Составление прогноза включает определение основных мер, необходимых в данной технико-экономической ситуации: установление альтернативных путей промышленного развития (особенно для топливного сектора и других энергетических источников), оценку комплексных капиталовложений, требуемых для реализации всего плана, сопоставление этих затрат с ущербом от загрязнения атмосферы.

Неотъемлемой частью кратковременного и средней продолжительности планирования является разработка незамедлительных мер по предотвращению дальнейшего загрязнения наиболее неблагоприятных в этом отношении регионов путем установки оборудования для снижения выбросов от существующих источников. Этот достаточно традиционный подход, как указано выше, получил название «на конце трубы». Он ориентирован скорее на устранение последствий (выбросы), чем причин (несовершенство технологий, организация производственной деятельности и др.), и сегодня все более заменяется современными подходами (см. разд. 4.2.4). Однако по-прежнему разработка эффективных мер связана, в частности, с оценкой характера выбросов.

Выбросы (эмиссии) разделяют на три основные группы: *организованные, неорганизованные и распределенные*. *Организованные выбросы* обычно производятся из стационарных источников. Их характеризуют большая высота, а также значительные концентрации и объемы загрязняющих веществ. *Неорганизованные выбросы* проявляются в виде поступлений токсикантов в атмосферу из производственных помещений предприятий. Концентрация и объем загрязняющих веществ в последнем случае бывают существенно меньше, чем для организованных эмиссий, высота выброса небольшая. *Распределенные выбросы* в основном связаны с транспортом. Другой источник распределенных выбросов — обработка сельскохозяйственных территорий ядохимикатами с помощью авиации. Наиболее важными характеристиками эмиссий являются их качественный состав, определяемый видом производства и его технологией, концентрация загрязняющих веществ, мощность выброса (количество вещества, выбрасываемое за единицу времени).

Эмиссии в атмосферу классифицируются также по агрегатному состоянию вредных веществ в выбросах:

- а) газо- и парообразные (SO_2 , CO , NO_x , C_nH_m и др.);
- б) жидкие (кислоты, щелочи, органические соединения, растворы солей и жидких металлов и др.) — туманы;
- в) твердые (органическая и неорганическая пыль, свинец, сажа, смолистые соединения и др.) — пыли, дымы.

Твердые частицы до 0,1 мкм находятся в воздухе в непрерывном, беспорядочном движении; от 0,1 до 10 мкм — оседают с постоянной скоростью, крупнее 10 мкм — падают с возрастающей скоростью.

Пыли, дымы и туманы объединяются общим понятием — аэрозоли. Пыль — дисперсная система, содержащая частицы размером 5–50 мкм, т. е. больше, чем дым и туман. Дым — аэродисперсная система с малой скоростью осаждения частиц под действием силы тяжести, размер частиц 0,1–5 мкм и менее. Образуется при сжигании топлива, а также в результате химических реакций (например, окисления паров металла в электродуге). Туманы образуются при конденсации паров или распылении жидкости. Состоят из капель 3–5 мкм (кислоты, масла и т. п.). Газы и пары — имеют дисперсность, достигающую молекулярного уровня.

По характеру воздействия на организм человека вредные вещества разделяются следующим образом:

- общетоксические (CO, Pb, Hg, As, бензол, цианиды, и др.);
- раздражающие (NH₃, SO₂, HF, NO_x, ацетон и др.);
- сенсibiliзирующие (формальдегид, лаки, растворители др.);
- канцерогенные (бенз[а]пирен, сажа, оксиды хрома, асбест и др.);
- мутагенные (Pb, Mn, радиоактивные вещества и др.);
- влияющие на репродуктивную функцию (Hg, Pb, Mn и др.).

По пути проникновения в организм человека вредные вещества делятся на проникающие через:

- дыхательные пути (ингаляция), 80%;
- пищеварительную систему (желудочно-кишечный тракт), 5%;
- кожу и слизистые оболочки (явление резорбции), 15%.

В соответствии с ГОСТом 12.1.007-88 «ССБТ. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности» *по степени воздействия на организм вредные вещества делят на четыре класса опасности:*

1-й — вещества чрезвычайно опасные, ПДК таких веществ в воздухе должна быть менее 0,1 мг/м³;

2-й — вещества высокоопасные, ПДК от 0,1 до 1 мг/м³;

3-й — вещества умеренноопасные, ПДК от 1 до 10 мг/м³;

4-й — вещества малоопасные, ПДК более 10 мг/м³.

Очистка и обезвреживание пылегазовых выбросов — наиболее распространенный способ защиты атмосферного воздуха (АВ) от загрязнений. После очистки предусматривается последующее рассеивание в АВ остаточных количеств вредных веществ через дымовые (выхлопные) трубы.

Процессы очистки осуществляются в установках очистки и обезвреживания газовых выбросов (ОГВ) — комплексах сооружений, оборудования и аппаратуры, предназначенных для очистки поступающего из промышленного источника газа или превращения в безвредное состояние веществ, загрязняющих АВ.

В зависимости от агрегатного состояния улавливаемого или обезвреживаемого вещества установки могут быть газоочистными и пылеулавливающими. Аппарат очистки газа — элемент установки, в котором непосредственно происходит избирательный процесс улавливания или обезвреживания вредного вещества.

Аппараты очистки подразделяются на семь групп в зависимости от метода очистки (обезвреживания):

С — сухие механические пылеуловители;

М — мокрые пылеуловители;

Ф — промышленные фильтры;

Э — электрические пылеуловители;

Х — аппараты сорбционной (химической) очистки газов от газообразных примесей;

Т — аппараты термической и термokatалитической очистки;

Д — аппараты других методов очистки.

Важнейшей характеристикой аппаратов является их эффективность (к. п. д.), т. е. отношение количества уловленного материала к количеству материала, поступающего в аппарат в единицу времени.

В зависимости от природы загрязнителей для очистки выбросов применяют различные технические приемы.

Очистка выбросов от механических примесей (пыль и капли жидкости)

1. *Циклонный пылеуловитель* (рис. 4.30, а). При вращении отходящих газов взвеси отделяются под действием центробежных сил и удаляются через отверстие для выгрузки. Позволяет отделять частицы в больших объемах отходящих газов. Циклонные пылеуловители надежны, могут работать в широком интервале условий. Однако для тонкодисперсной пыли к. п. д. подобных аппаратов невелик. В целях их совершенствования разработаны мокрые механические скрубберы. В них происходит

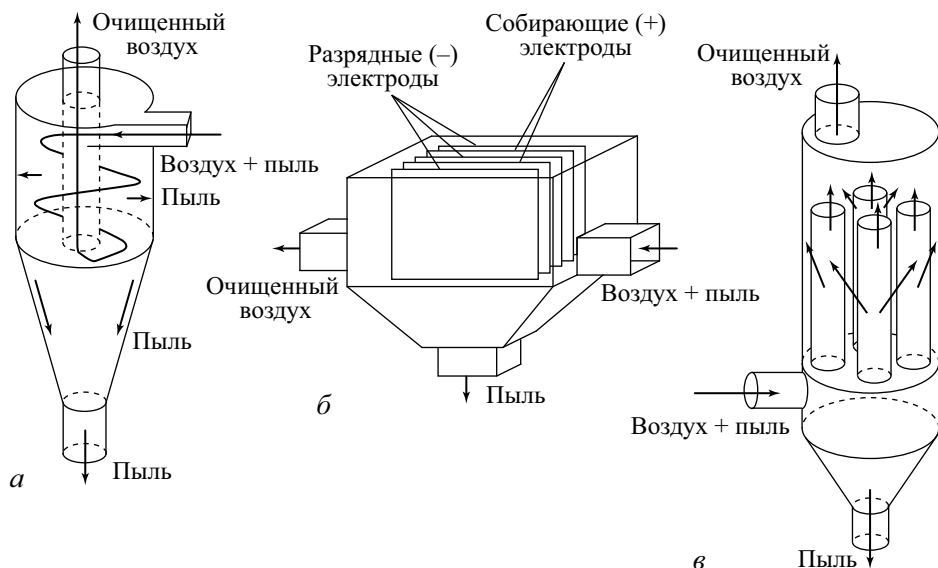


Рис. 4.30. Оборудование, ограничивающее выброс твердых и жидких загрязняющих веществ

налипание твердых частиц пыли на водяные капли или их взаимное слипание. Крупные частицы можно собрать и удалить из потока очищаемого газа более полно. Однако этот метод неприменим для пылей, образующих комки, для очистки коррозионноактивных газов, при недостатке воды.

2. *Электроосадитель* (рис. 4.30, б). Электростатическое осаждение происходит в результате коронирующего разряда постоянного тока напряжением от 30 000 до 60 000 В между высоковольтными электродами — разрядного (отрицательного) и заземленного собирающего (положительного). Частицы заряжаются отрицательно, а затем притягиваются к положительно заряженным пластинам. В результате периодического встряхивания осевшие частицы спадают вниз и выводятся из установки. Электроосадители характеризуются высоким к.п.д. сепарации даже для очень мелких частиц, малым падением давления, связанным с низкой скоростью потока, сравнительно небольшим потреблением электроэнергии. Основные недостатки — потребность в больших площадях и объемах, высокие капитальные затраты.
3. *Пылеуловительная камера с рукавными фильтрами* (рис. 4.30, в). Пыль удаляется при прохождении газа через текстильный материал. К.п.д. рукавных фильтров велик даже для мелкодисперсной пыли, но сильно зависит от качества фильтрующего материала и рабочих условий. Обычно падение давления достаточно велико и требуется большая плотность фильтрующей поверхности. Рукавные фильтры неудовлетворительно работают при высоких температурах, прилипающей пыли, при высоких ее концентрациях, при пространственных ограничениях.

Очистка выбросов от газовых загрязнений

Для отделения промышленных газообразных загрязнений или для уменьшения их выброса применяют различные физические и химические принципы. В зависимости от физико-химических свойств загрязняющих веществ и от условий, при которых осуществляется их отделение, наиболее часто применяют процессы абсорбции, адсорбции, окисления (например, термоокисление) и восстановления, а также каталитические реакции. Иногда для отделения одного вещества применяют различные процессы сепарации в зависимости от свойств загрязнителя и технологических условий.

Уменьшение содержания оксидов серы в газовых выбросах. Для ограничения выбросов диоксида серы в энергетических производствах и процессах горения применяют следующие методы:

- использование топлива с пониженным содержанием серы;
- снижение содержания серы в топливе;
- ограничение выбросов диоксида серы в процессах горения;
- удаление оксидов серы из отходящих газов.

Простейшим решением является замена на топлива с меньшим количеством серы. Обычно это означает применение нефтяного топлива с более низким удельным содержанием серы взамен бурого угля, а если требова-

ния к снижению выбросов растут — то переход на использование природного газа. Содержание серы необходимо снижать преимущественно в угле и жидких топливах; из природного газа соединения серы удаляются перед их подачей в потребительскую сеть либо путем адсорбции сероводорода с последующей десорбцией и переработкой. Возможно также окисление. Другой путь снижения содержания серы, поступающей в установку горения с топливом, — удаление серы в процессе конверсии угля и нефтей в газ, а также при переработке угля в жидкое и газообразное топливо.

Сера в угле содержится преимущественно в пирите и органических соединениях. Сера, связанная в сульфатах, не представляет проблемы с позиций выбросов SO_2 , поскольку она составляет только малую часть суммарного количества, а сульфаты даже при высоких температурах диссоциируют лишь частично. Пиритную серу можно удалить из угля физическими методами (гравитационная и магнитная сепарация), органическую серу — термическим и химическими способами.

Нефтяные топлива содержат как алифатические, так и циклические серосодержащие соединения (тиолы, бензотиофен, дибензотиофен, тиофен) От тиолов можно избавиться их каталитическим разложением. Однако так нельзя удалить ароматические тиолы. Сера из нефтей и кубовых остатков перегонки можно удалить при коксовании, жидкокатолизическом крекинге, термическом крекинге и гидрогенизации.

Практические возможности уменьшения выбросов SO_2 в процессах горения ограничены. В основном этого можно достичь добавлением веществ, связывающих диоксид серы при высоких температурах и позволяющих получить соединения, удаляемые с золой в системе сепараторов твердых частиц. Кроме того, существуют концепции связывания оксидов серы в процессе горения угля в псевдосжиженном слое.

Существует широкий набор методов удаления оксидов серы из отходящих газов. Концентрация SO_2 в них может достигать 0,2–0,3%. Определенные проблемы представляет очистка больших объемов отходящих газов (до 70 000 $\text{м}^3/\text{ч}$).

Адсорбционные методы. Диоксид серы, кислород и водяные пары адсорбируются из отходящих газов на активных углеродсодержащих материалах, обладающих хорошо развитой пористой структурой и поверхностной активностью. Процесс регенерации насыщенного адсорбента осуществляется нагреванием, в результате чего выделяется SO_2 , который направляют на переработку.

Абсорбционные методы. Аммиачный метод очистки отходящих газов от сернистого основан на взаимодействии SO_2 с раствором сульфата аммония в воде:

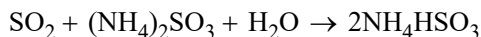


Схема 4.3

Затем следует разложение бисульфита аммония серной, азотной или фосфорной кислотой:

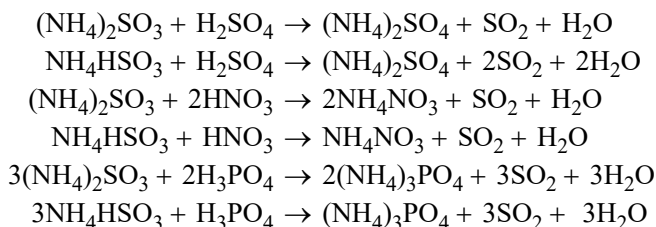


Схема 4.4

Получающийся в результате реакции диоксид серы перерабатывается в серную кислоту или направляется на склад готовой продукции. Находят применение также сульфат, нитрат и фосфат аммония. Степень очистки газов, содержащих 0,1–0,3% SO_2 , достигает 90%.

При разложении сульфит-бисульфитных растворов в автоклаве при температуре около 150 °С образуется сульфат аммония и сера.

Возможно осуществление сульфит-бисульфитной очистки по аммиачно-циклическому методу. В данном случае реализуется обратимый характер взаимодействия сульфита аммония с сернистым ангидридом:

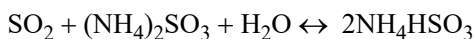


Схема 4.5

Процесс поглощения SO_2 протекает при пониженной температуре, а разложение бисульфита аммония — при нагревании раствора.

Магнетитовый метод очистки газовых выбросов от SO_2 основан на его взаимодействии с водной суспензией MgO по реакции

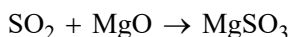


Схема 4.6

В присутствии воды образуется шестиводный кристаллогидрат сульфита магния, который после сушки и прокаливания разлагается на возвращаемый в цикл оксид магния и товарный SO_2 . Недостатком метода является большая энергоемкость, связанная с необходимостью нагрева до 900 °С. В настоящее время перспективным методом очистки отходящих газов от SO_2 является жидкофазное каталитическое окисление последнего до SO_3 , который, взаимодействуя с водой, образует серную кислоту.

Уменьшение содержания оксидов азота в газовых выбросах. Оксиды азота являются одним из наиболее распространенных и повсеместно встречающихся загрязнителей атмосферы. На сегодняшний день существует целый ряд методов очистки промышленных газов от оксидов азота.

Восстановительные методы. К ним относятся: каталитическое восстановление; восстановление жидкими агентами; термическое разложение в потоке низкотемпературной плазмы и других теплоносителей с примене-

нием жидких, твердых и газообразных восстановителей; перевод в соединения с низкой температурой разложения.

Сорбционные методы. Поглощение оксидов азота может происходить: водными растворами щелочей или других основных агентов; твердыми сорбентами; ионообменными смолами. Выделенные концентрированные оксиды азота направляются в производство.

Прочие методы. Конденсация и вымораживание веществ из газовых смесей, совершенствование технологий, пассивные методы снижения концентрации (строительство высотных труб, устройство защитных зон и др.).

Защита атмосферы от выбросов органических соединений. Загрязнителями атмосферы являются углеводороды и их различные производные, в том числе образующиеся при термическом распаде и неполном сгорании топлив. Для предотвращения выброса в атмосферу этих загрязнителей в промышленности применяют различные методы рекуперации и дезактивации. Одним из широко распространенных способов обезвреживания газовых выбросов, содержащих горючие компоненты, является их сжигание в специальных реакторах, на свечах или в топках промышленных энергоагрегатов. Однако установки огненного обезвреживания отходов, в том числе и газообразных, сами могут являться источниками загрязнения воздушного бассейна в тех случаях, когда из-за неправильной организации процесса горения или других причин возможно образование в значительных количествах продуктов неполного сгорания органических веществ. Необходимым условием правильной организации процесса сжигания являются высокая температура и интенсивное перемешивание горючих компонентов и окислителя. Причиной загрязнения может быть также сгорание отходов, содержащих минеральные примеси или соединения элементов, дающих токсичные оксиды (сера, азот и др.).

Источником выбросов органических соединений в атмосферу являются выхлопные газы автотранспорта. Наиболее эффективным методом снижения содержания в выбросах производных углеводородов, образующихся при термическом распаде и неполном сгорании топлив, является каталитический преобразователь. При прохождении через него выхлопных газов катализатор — платинированные гранулы — стимулирует окисление углеводородов до углекислого газа и воды. Каталитический преобразователь обеспечивает также доокисление CO до CO₂.

4.2.2. Методы очистки сточных вод

Под загрязнением водных ресурсов понимают любые изменения физических, химических и биологических свойств воды в водоемах в связи с сбрасыванием в них жидких, твердых и газообразных веществ, которые делают (или могут сделать) воду данных водоемов опасной для живых организмов (включая человека) и/или непригодной в хозяйственных целях. Источниками загрязнения признаются объекты, с которых осуществляется сброс или иное поступление в гидросферу вредных веществ, ухудшающих качество поверхностных и подземных вод, ограничивающих

их использование, а также негативно влияющих на состояние дна и береговых водных объектов.

Загрязнение поверхностных и подземных вод можно классифицировать следующим образом:

- *механическое* — повышение содержания механических примесей, свойственное в основном поверхностным видам загрязнений;
- *химическое* — наличие в воде органических и неорганических веществ токсического и нетоксического действия;
- *бактериальное и биологическое* — наличие в воде разнообразных патогенных микроорганизмов, грибов и мелких водорослей;
- *радиоактивное* — присутствие радиоактивных веществ в поверхностных или подземных водах;
- *тепловое* — выпуск в водоемы подогретых вод тепловых и атомных электростанций.

Основными источниками загрязнения и засорения водоемов являются недостаточно очищенные сточные воды промышленных и коммунальных предприятий, крупных животноводческих комплексов, отходы производства при разработке рудных ископаемых; воды шахт, рудников; сбросы водного и железнодорожного транспорта; отходы первичной обработки льна; пестициды и т. д. Загрязняющие вещества, попадая в природные водоемы, приводят к качественным изменениям воды, которые проявляются в изменении химического состава природной воды (в частности, появление в ней вредных компонентов), в наличии плавающих на поверхности воды веществ и накоплении их в донных отложениях.

Утилизация и обезвреживание сточных вод составляют одну из самых важных экологических проблем настоящего времени, и в этом направлении разработано множество разнообразных технологических приемов, в основе которых лежат физико-химические или биохимические процессы деградации вредных компонентов сточных вод.

Самые ранние разработки по детоксикации сточных вод — методы почвенной очистки — в России относятся к середине XIX в. Этот подход основан на способности самоочищения почвы. Осуществляется такая очистка на *полях орошения* или *полях фильтрации*. Однако для детоксикации сточных вод в естественных условиях требуется отчуждение значительных площадей плодородной земли. Степень очистки сточных вод снижается в зимнее время в силу замедления биологических процессов при низких температурах. Кроме того, бытовые сточные воды содержат большое количество патогенных бактерий и яиц гельминтов, более 50% которых, попадая в почву и сельскохозяйственную продукцию, сохраняют жизнеспособность длительное время. Поэтому использование сооружений естественной биологической очистки сокращается как в нашей стране, так и в ряде индустриально развитых стран зарубежья.

Биологическая очистка интенсивно протекает в искусственно созданных условиях. Этот процесс можно контролировать и регулировать, а следовательно, интенсифицировать.

Именно возможность регулирования степени очистки привела к созданию многообразных технологических приемов, критерием эффективности которых являются *достигаемая степень очистки*, т. е. экологический фактор, и *стоимость очистки* — экономический фактор. В общем случае, зная принцип метаболизма микроорганизмов, можно добиться любой степени очистки, но ограничением по организации той или иной технологии может являться ее стоимость, которая прежде всего в период эксплуатации очистных сооружений зависит от энергозатрат и численности обслуживающего персонала.

До 70-х гг. XX в. в практике строительства очистных сооружений преобладали биологические фильтры, обладающие надежным технологическим режимом работы и низкой энергоемкостью. Однако, как показала практика, наиболее стабильно они работают с эффектом окисления органических веществ до 50–70%.

Высокое и стабильное качество очистки сточных вод могут обеспечить аэрационные сооружения, в которых сорбцию и деструкцию осуществляют микроорганизмы (активный ил), находящиеся во взвешенном состоянии в очищаемой сточной воде. Вместе с тем аэротенки, окислительные каналы, аэрируемые пруды имеют следующие недостатки: значительный расход электроэнергии (0,4–0,6 кВт·ч на 1 м³ городских сточных вод); ненадежность работы воздухоподувок, вентиляторов высокого давления, механических аэраторов в длительной эксплуатации; ухудшение качества очистки в зимнее время из-за охлаждения обрабатываемой жидкости при аэрации холодным воздухом. В последние годы широкое распространение в мире получили многосекционные схемы с активным илом, производящие одновременно очистку сточных вод от органических загрязняющих веществ и трансформацию соединений азота. Сочетание аэробных (содержащих свободный молекулярный кислород) и анаэробных (бескислородных) зон позволяет осуществлять процессы нитрификации и денитрификации. В последнее время за рубежом возрос интерес к биореакторам периодического действия, которые позволяют получить высокое качество очистки в режиме полного окисления. Однако работа сооружений непроточного типа требует дополнительных энергетических затрат на перекачку сточных вод и частых переключений систем аэрации. В 1 м³ воздуха, прошедшего через аэротенк, вследствие капельного уноса может содержаться до тысячи патогенных микроорганизмов. В атмосфере повышенного риска находится персонал очистных сооружений канализации. При определенных сочетаниях влаги в атмосфере, температуры воздуха и направленности ветра болезнетворная микрофлора длительное время сохраняет свою жизнедеятельность и попадает в населенные пункты (зоны санитарной охраны не являются достаточным препятствием).

Возникающий в наше время недостаток чистых природных вод и высокая потребность промышленности в воде определяют необходимость продолжения работ по дальнейшему совершенствованию систем очистки.

В общем случае термин «сточные воды» может быть использован для обозначения вод, образовавшихся в процессе хозяйственно-бытовой или производственной деятельности человека. По доминирующим группам пол-

Таблица 4.2. Основные виды загрязнений производственных сточных вод

| Загрязнения | Предприятия | | | | | | | | | |
|---|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | A | B | C | D | E | F | G | H | I | J |
| <i>Взвеси</i> | | | | | | | | | | |
| Минеральные | 5–6 | 3–4 | 3–4 | + | 2 | – | – | – | – | – |
| Органические | – | – | – | – | – | + | 3 | 4–5 | 4 | 3 |
| <i>Растворенные неорганические компоненты</i> | | | | | | | | | | |
| Хлориды | – | 0–2 | 3–4 | – | 3 | 1–3 | 2–3 | 4 | 3–4 | – |
| Сульфаты | – | 2–4 | – | – | 2–3 | 3 | – | 3–4 | – | – |
| Фосфаты | – | – | – | – | – | – | 1–3 | 1–2 | 0–2 | 1–2 |
| Цианиды | 4 | 0–3 | 0–3 | + | – | – | – | – | – | – |
| Медь | 2 | – | – | 1–3 | – | – | + | – | – | – |
| Марганец | + | – | – | + | – | – | + | – | – | – |
| Хром | – | – | – | 2–3 | – | – | 1 | 2 | – | – |
| Свинец | 0–5 | 1 | – | 1 | – | – | – | – | – | – |
| Цинк | 0–4 | – | – | + | – | – | – | – | – | – |
| Кадмий | + | – | – | 0–3 | – | – | – | – | – | – |
| <i>Растворенные органические компоненты</i> | | | | | | | | | | |
| ПАВ | – | – | – | – | – | 0–2 | 2 | 0–2 | – | – |
| Фенолы | – | 0–1 | 3–4 | – | – | 0–2 | – | 0–2 | – | – |
| Нефтепродукты | – | – | – | + | 3–5 | – | – | 3 | – | – |

Условные обозначения. Предприятия: А — цветной металлургии; В — черной металлургии; С — коксохимические; D — машиностроительные; Е — нефтеперерабатывающие; F — синтетической химии; G — текстильные; H — кожевенные; I — мясоперерабатывающие; J — молочные. Значения концентраций ингредиентов, мг/дм³: 1 — единицы; 2 — десятки; 3 — сотни; 4 — тысячи; — 5 — десятки тысяч; 6 — сотни тысяч; + — возможность присутствия

лютантов сточные воды делят на пять видов: хозяйственно-бытовые, производственные, сельскохозяйственные (сток с полей и сточные воды от животноводческих комплексов), шахтные и рудничные, поверхностный сток.

Хозяйственно-бытовые сточные воды. Сточные воды этого типа образуются в результате бытовой деятельности человека. Установлено, что от каждого человека в сутки поступает следующее количество загрязнений: взвешенных веществ — 65 г; органических веществ, определенных по значению БПК₂₀, — 75 г; азота аммонийного (NH₄⁺) — 8 г; фосфатов (P₂O₅) — 3,3 г; хлоридов 9 г; ПАВ — 2,5 г.

Производственные сточные воды образуются на промышленных предприятиях, их состав разнообразен и зависит от профиля производства. Производственные сточные воды разделяют на условно-чистые, имеющие только тепловое загрязнение, и загрязненные продуктами производства. Последние можно классифицировать по характеру загрязнений, который связан с характером деятельности предприятия, составом перерабатываемых материалов, сырья и видом выпускаемой продукции (табл. 4.2).

Все многообразие производственных сточных вод делят на три группы: содержащие минеральные примеси, органические или органоминеральные. Сточные воды, содержащие в основном минеральные примеси, поступают от машиностроительных, станкостроительных предприятий, заводов по производству минеральных удобрений, строительных материалов.

Органические загрязнения формируются на предприятиях пищевой промышленности (мясная, молочная, рыбная, консервная, сахарная и т.д.), предприятия кожевенного производства. Органоминеральные загрязнения сточных вод формируются на предприятиях текстильной промышленности, фармацевтической, на нефтеперерабатывающих заводах.

Поверхностный сток населенных пунктов формируется за счет дождей, талых и поливочных вод. К основным факторам, определяющим объем стока и состав загрязняющих веществ, относятся: интенсивность выпадения атмосферных осадков и их продолжительность, общая площадь территории водосборного бассейна, климатические условия, рельеф местности, вид покрытия. Среди загрязняющих веществ преобладают взвешенные вещества органического и минерального происхождения, нефтепродукты, биогенные вещества, тяжелые металлы (табл. 4.3).

Сельскохозяйственные сточные воды подразделяются на сточные воды от животноводческих комплексов и поверхностный сток с полей. Первые содержат большое количество органических загрязнений — до 10 г/л. Осо-

Таблица 4.3. Показатели состава поверхностного стока с территории крупных городов

| Состав поверхностного стока | Содержание загрязнений в фильтрованной (нефильтрованной) пробе, мг/л |
|-----------------------------|--|
| Взвешенные вещества | (750) |
| БПК _п | 25 (60) |
| Азот общий | 3,8 |
| Азот органический | 1,2 |
| Фосфор общий | 1,0 |
| Фосфор органический | 0,45 |
| Нефтепродукты | 15 |
| Хлориды | 75 (90) |
| Сульфаты | 110 |
| СПАВ | 0,5 |
| Медь | 0,15 (0,23) |
| Свинец | 0,2 (0,5) |
| Цинк | 1,2 (3,0) |
| Железо | 3,0 |
| Никель | 0,09 (0,14) |

бенность этих сточных вод — содержание азота до 1,5 г/л и фосфора — 0,06–0,10 г/л (в хозяйственно-бытовых сточных водах содержание азота составляет 25–30 мг/л, а фосфора — 6–8 мг/л). Вторые содержат вещества, используемые в качестве удобрений и средств защиты растений от вредителей (соединения азота, фосфора, калия, пестициды). Концентрация биогенов и пестицидов зависит от количества вносимых удобрений и пестицидов, а также от правильности складирования и хранения последних.

Шахтные и рудничные воды образуются в процессе добычи и переработки полезных ископаемых. Они имеют высокую минерализацию, кислую реакцию среды, а также содержат большое количество рудничных элементов, находящихся в растворенной и взвешенной формах.

Для определения состава сточных вод требуется проведение большого количества разнообразных анализов — химических, физико-химических, санитарно-бактериологических. Основными задачами, решаемыми на основе данных анализов, являются: оценка санитарно-токсикологического состояния воды; определение пригодности воды для конкретного вида потребления, степени и характера загрязненности воды, способа очистки воды, а также определение методов управления процессами очистки воды и контроль работы сооружений; оценка эффективности работы отдельных аппаратов и технологической схемы очистки в целом; контроль состояния водоема.

К методам очистки сточных вод относятся:

- **механические** — процеживание, отстаивание, осаждение в гидроциклонах, фильтрация, центрифугирование, флотация;
- **химические** — нейтрализация, перевод ионов в малорастворимые соединения, окисление-восстановление, сжигание;
- **физико-химические** — экстракция, сорбция, ионный обмен, коагуляция, флокуляция, электролиз, магнитная обработка;
- **биохимические** — биологический, микробиологический, обеззараживание, консервация.

Рассмотрим указанные методы подробнее.

Механическая очистка. Применяется, как правило, на 1-м этапе очистки для извлечения грубодисперсных примесей и нефтепродуктов. Эффективность составляет 50–99%.

Процеживание осуществляется с помощью решеток (неподвижные, малогабаритные, вертикальные, наклонные). Для извлечения задержанных загрязнений при этих решетках устанавливают дробилки. Ширина прозоров решеток должна быть не более 16 мм при скорости движения жидкости 0,6–0,9 м/с.

Отстаивание происходит в аппаратах (отстойниках) периодического или непрерывного действия. Отстойники периодического действия в большинстве случаев представляют собой низкие резервуары без перемешивающих устройств. В этих аппаратах подача суспензии, слив осветленной жидкости и удаление осадка происходят периодически. При выделении из сточных вод нефтепродуктов отстойники (маслоотстойники, нефтеловушки) часто оборудуются устройствами для подогрева сточной воды.

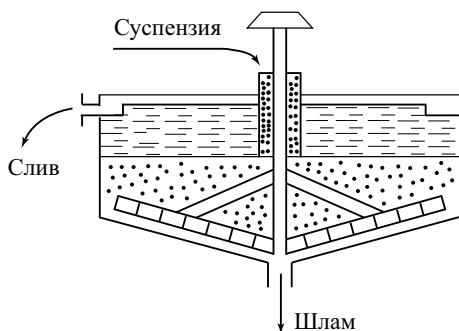


Рис. 4.31. Отстойник непрерывного действия

Отстойники непрерывного действия подразделяются на вертикальные, горизонтальные и радиальные. Их отличительной особенностью является отделение примесей, находящихся в воде, при движении жидкости. В аппаратах непрерывного действия жидкость движется в горизонтальном или вертикальном направлении, отсюда отстойники подразделяются на вертикальные и горизонтальные. Вертикальный отстойник для промышленной очистки воды представляет собой цилиндрический или квадратный (в плане) резервуар с коническим днищем для удобства сбора и откачки осаждающегося осадка (рис. 4.31). Движение воды в вертикальном отстойнике происходит снизу вверх (для осаждающихся частиц).

Горизонтальный отстойник для промышленной очистки воды представляет собой прямоугольный (в плане) резервуар высотой 1,5–4 м, шириной 3–6 м и длиной до 48 м. Выпавший на дне осадок специальными скребками передвигают к приемнику, а из него гидроэлеватором, насосами или другими приспособлениями удаляют из отстойника. Всплывшие примеси выводят с помощью скребков и поперечных лотков, установленных на определенном уровне.

Осаждение в гидроциклонах (по принципу действия они ничем не отличаются от соответствующих агрегатов для очистки газов). Гидроциклоны предназначены для выделения из сточных вод примесей с гидравлической крупностью¹ 5–25 мм/с. Используются напорные и низконапорные (открытые) гидроциклоны.

Фильтрацию применяют как на предварительной, так и на завершающей стадии очистки воды от взвеси. При фильтровании через слой фильтрующего материала взвешенные вещества могут задерживаться на поверхности фильтрующего слоя (пленочное фильтрование), в порах фильтрующего слоя и одновременно на поверхности и в порах загрузки.

В зависимости от фильтрующего слоя различают следующие виды фильтров: зернистые (кварцевый песок, дробленый антрацит, керамзит и т. д.); сетчатые (сетка с размером ячеек 40 мкм); тканевые (хлопчатобумажные, льняные, суконные и др.); намывные (древесная мука, асбестовая крошка и др.).

¹ Гидравлическая крупность определяется скоростью оседания частицы в воде (мм/с); можно указывать также диаметр, форму и плотность частиц.

Фильтрующие центрифуги, как правило, применяются для обезвоживания осадка. Существует два вида — периодического и непрерывного действия. По способу выгрузки осадка периодические центрифуги подразделяют на центрифуги с гравитационной и автоматической выгрузкой осадка, непрерывно действующие, с пульсирующим поршнем и центробежной выгрузкой.

Флотация. Имеет широкое применение в водоочистке. Флотационные процессы определяются как процессы молекулярного прилипания частиц флотируемого материала к поверхности раздела двух фаз, чаще всего газа и воды. Суть способа заключается в создании перенасыщенного раствора воздуха в сточной воде. Выделяющиеся пузырьки воздуха поднимаются вверх, к ним прилипают загрязнения, на поверхности флотатора образуется пенный слой, который удаляется.

Способы флотационной очистки и приемы следующие:

1. Флотация при выделении воздуха из раствора:
 - а) вакуумные установки;
 - б) напорные установки;
 - в) эрлифтные установки (с подсосом воздуха).
2. Флотация с механическим диспергированием воздуха:
 - а) импеллерные установки (получение пузырьков определенной величины);
 - б) безнапорные установки;
 - в) пневматические установки.
3. Флотация при подаче воздуха через пористые материалы.
4. Электрофлотация.
5. Биологическая флотация.
6. Химическая флотация.

Основное назначение флотации — удаление из воды взвесей, нефтепродуктов, жиров. Эффективность очистки может достигать 99%.

Химическая очистка. Используются реагенты, воздействие которых на воду изменяет ее физико-химические показатели. При химической очистке достигается глубокая очистка вод с извлечением растворенных примесей. Эффективность очистки может достигать практически 99,99%. К химическим методам относятся следующие:

Нейтрализация. Санитарными нормами предусмотрен сброс нейтральных промышленных сточных вод в канализацию или в открытый водоем. По степени активности сточные воды промышленных предприятий делятся на: сильноокислые ($\text{pH} < 6$); слабоагрессивные (слабокислые, $\text{pH} 6,0\text{--}6,5$); неагрессивные ($\text{pH} 6,5\text{--}8,0$); слабощелочные ($\text{pH} 8,0\text{--}9,0$); сильнощелочные ($\text{pH} > 9,0$).

Способы нейтрализации:

- взаимная нейтрализация кислых и щелочных сточных вод;
- нейтрализация реагентами;
- фильтрование через нейтрализующие материалы (известняк, доломит, магнезит, обожженный магнезит — MgO).

Окисление и восстановление. Сточные воды окисляются хлором, диоксидом хлора, озоном, техническим кислородом и кислородом воздуха. Наи-

более распространен метод окисления цианидов с помощью хлора. Окисление проводят до образования простейших продуктов реакции.

Восстановление применяют для очистки сточных вод от токсичных соединений, которые в восстановленной форме менее токсичны. Восстановление проводят солями железа, газообразным оксидом серы.

Сжигание. В основе метода лежат термоокислительные реакции. Вода в распыленном состоянии вводится в высокотемпературную зону (800–900 °С), где она испаряется, органические примеси сгорают, а минеральные образуют твердые расплавленные частицы, которые выводятся из рабочей зоны. Этот метод целесообразно применять:

- при обработке небольшого количества сточных вод, содержащих органические загрязнения;
- при извлечении из сточных вод ценных минеральных примесей;
- при наличии горячих производственных отходов, которые могут использоваться вместо топлива.

Физико-химическая очистка. Играет значительную роль при очистке производственных сточных вод. Этот подход применяется как самостоятельно, так и в сочетании с другими методами очистки.

Экстракция. Применяется для очистки сточных вод, содержащих большое количество растворенных органических веществ, имеющих техническую ценность (фенолы, жирные кислоты). Экстракцию (извлечение) проводят, как правило, органическими реагентами (экстрагентами). Метод основан на распределении загрязняющего вещества в смеси двух взаимонерастворимых жидкостей соответственно его растворимости в них. Сконцентрированное в экстрагенте вещество отделяется от растворителя и может быть утилизировано или использовано в технологических процессах.

Сорбция. Процесс поглощения вещества из сточных вод твердым телом или жидкостью. Поглощающее вещество называется сорбентом, а поглощаемое — сорбатом. Различают поглощение вещества всей массой жидкого сорбента (абсорбция) и поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента (адсорбция). Сорбция, сопровождающаяся химическим взаимодействием сорбента и сорбата, называется хемосорбцией. Применяется для очистки сточных вод от многокомпонентных смесей. В качестве сорбентов используют кокс, торф, силикагели, активированные угли. Сорбция — процесс обратимый, т. е. сорбат может переходить из сорбента обратно в раствор. Это позволяет восстанавливать сорбенты после процесса сорбции. При использовании этого метода для очистки слабokonцентрированных сточных вод достигается очень высокая степень очистки (до 99,99% в бытовых фильтрах).

Ионный обмен. В основу способа положена ионообменная адсорбция. При обработке сточной воды преимущественно адсорбируются катионы или анионы, которые заменяются на эквивалентное количество ионов того же знака из адсорбента. При этом раствор остается электронейтральным. По знаку заряда обменивающихся ионов иониты делят на катиониты и аниониты, проявляющие соответственно кислотные и основные свойства. Иониты делятся на природные, искусственные и синтетические. В практике

водоподготовки чаще используют синтетические органические иониты — ионообменные смолы. Использование этого метода позволяет извлекать и утилизировать ценные примеси (соединения мышьяка, фосфора, а также хром, цинк, свинец, ртуть и другие металлы). Этим методом можно очищать воду до значений ПДК соответствующих примесей с последующим ее использованием в технологических процессах или системах оборотного водоснабжения.

Коагуляция. Коагуляция — один из наиболее распространенных способов обработки природных и сточных вод. Процесс укрупнения дисперсных частиц в результате их взаимодействия между собой и объединения в более крупные агрегатные соединения. В очистке вод коагуляцию применяют для ускорения процесса осаждения тонкодисперсных примесей и эмульгированных веществ. Коагуляция частиц может происходить самопроизвольно или под влиянием химических и физических процессов. При очистке воды, как правило, применяют специальные вещества — коагулянты. В качестве коагулянтов используют: сульфат алюминия, алюминат натрия, гидроксохлорид алюминия, сульфат железа, хлорное железо и др. Коагулянты в воде образуют хлопья гидроксидов металлов, которые способны сорбировать коллоидные и взвешенные частицы на своей поверхности и агрегатировать их с последующим оседанием под действием сил тяжести.

Флокуляция — процесс агрегации взвешенных частиц при добавлении в сточную воду высокомолекулярных соединений, называемых флокулянтами. Основным отличием от коагуляции является то, что агрегация происходит не только при непосредственном контакте частиц, но и в результате взаимодействия молекул, адсорбированных на частицах флокулянта. Флокуляцию проводят для интенсификации процесса образования хлопьев гидроксидов металлов и соответственно повышения скорости их осаждения.

Наиболее распространенный флокулянт — полиакриламид (ПАА).

Электролиз и электродиализ. Основу электролиза составляют два процесса — анодное окисление и катодное восстановление. На аноде, выполненном из материалов, не подвергающихся электролитическому растворению (платина, графит, уголь), выделяются кислород и галогены, а также окисляются некоторые органические вещества. В прикатодной области происходят выделение газообразного водорода и восстановление некоторых положительно заряженных ионов. Процесс очистки сточных вод электродиализом основан на разделении ионизированных веществ под действием электродвижущей силы, создаваемой в растворе по обе стороны мембраны, осуществляется в электродиализаторах. Процесс широко используют для опреснения соленых вод, и в последнее время он стал использоваться для очистки промышленных сточных вод.

Магнитная обработка. Применяется прежде всего для удаления железосодержащих примесей (загрязнения, обладающие ферромагнитными свойствами). Оборудование: магнитные фильтры-осадители.

Биологическая очистка. Основу биологической (биохимической) очистки составляют процессы, связанные с биохимическим окислением органических загрязнений микроорганизмами активного ила. Это обязатель-

ный элемент водообработки хозяйственно-бытовых сточных вод и некоторых видов промышленных сточных вод. Основным видом промышленных сточных вод, подвергающихся биохимической очистке, являются воды, содержащие фенолы и т. п. Эффективность очистки до 99,99%.

Процессы биохимического окисления протекают в аэробных (в среде, содержащей свободный молекулярный кислород) или анаэробных (в бескислородной среде) условиях. В ходе биохимических процессов распадаются органические загрязнения с образованием более простых низкомолекулярных соединений. Процесс окисления в аэробных условиях длится до образования CO_2 и H_2O с выделением энергии, которая аккумулируется при фосфорилировании в фосфатных связях аденозинтрифосфорной кислоты (АТФ) и затем используется микроорганизмами.

Микробиологическая очистка. Процесс, в котором биоценоз разнообразной микрофлоры (активный на биопленке) заменяют определенными культурами микроорганизмов. Процессы микробиологической очистки в искусственных условиях проводятся на биофильтрах, в аэротенках, метантенках.

Обеззараживание направлено на уничтожение в питьевой или очищенной сточной воде патогенной микрофлоры.

Консервацию воды применяют для длительного хранения воды без изменения ее физико-химических свойств.

В процессе очистки воды образуются осадки, различные по химическому составу и физическим свойствам. В осадках также находится большое количество микроорганизмов, в том числе и патогенных. Проблема утилизации и обезвреживания осадков в настоящее время является наиболее сложной, а технологии обработки осадков — наименее разработанными.

4.2.3. Защита литосферы и утилизация отходов

Одной из острых природоохранных проблем является загрязнение поверхности суши и земных недр отходами производства и потребления. Сконцентрированные в отвалах, терриконах, несанкционированных свалках, они являются источником загрязнения атмосферного воздуха, подземных и поверхностных вод, почв и растительности. Экологические кризисные ситуации, периодически возникающие в различных точках планеты, во многих случаях обусловлены негативным воздействием подобных опасных последствий хозяйственной деятельности.

Под **отходами** понимают не используемые для производства данной продукции отдельные компоненты сырья или возникающие в ходе технологических процессов вещества и энергия, не подвергающиеся утилизации в данном производстве. При этом необходимо понимать, что отходы одного производства могут служить сырьем для другого, и надо учитывать возможность утилизации — употребления с пользой (от лат. *utilis* — польза). Под опасными понимают отходы, содержащие вещества, которые обладают одним из вредных свойств (токсичность, взрывоопасность, инфекционность, пожароопасность и т. д.) и присутствуют в количестве, критичном для здо-

ровья людей и окружающей природной среды. В России к опасным относят около 10% всей массы твердых отходов. Среди них присутствуют металлические и гальванические шламы, отходы стекловолокна, асбестовые отходы и пыль, остатки от переработки кислых смол, дегтя и гудронов, отработанные радиотехнические изделия и т.д. Поэтому грамотное обращение с подобными отходами и их утилизация — основное направление защиты почвы и недр от химического загрязнения.

Классификация отходов. Отходы подразделяются на производственные, бытовые, сельскохозяйственные, строительные, потребления.

Отходы производства бывают следующие:

- 1 — не пригодные к дальнейшему использованию;
- 2 — которые могут быть использованы целиком как вторичное сырье (металлолом, макулатура);
- 3 — пригодные для извлечения из них ценных материалов (например, отвалы при разработке горных пород).

Бытовые (коммунальные) — твердые и жидкие отходы (не пригодные для дальнейшего использования пищевые продукты и предметы), не утилизируемые в быту, образующиеся в результате жизнедеятельности людей и амортизации предметов быта.

Сельскохозяйственные — отходы, образующиеся в ходе сельскохозяйственного производства.

Строительные — отходы, образующиеся в процессе строительства зданий, сооружений (в том числе дорог и других коммуникаций) и производства строительных материалов.

К *отходам потребления* относятся изделия и машины, утратившие свои потребительские свойства в результате физического или морального износа; неиспользуемые прямые и косвенные радиоактивные вещества и материалы, образующиеся при работе ядерных реакторов, при производстве и применении радиоактивных изотопов.

Наибольшее количество промышленных отходов образуют угольная промышленность, предприятия черной и цветной металлургии, тепловые электростанции, промышленность строительных материалов.

Утилизация отходов топливно-энергетического комплекса. Основными видами *твердого топлива* являются каменные и бурые угли. Отходы образуются при добыче, обогащении и сжигании угля.

Отходы добычи называют вскрышными или шахтными породами в зависимости от способа разработки. При подземном способе добычи извлекается меньше попутных пород, чем при открытом, но и они составляют значительные объемы. Так, например, на 1 т угля при открытой добыче образуется до 3–5 т вскрышных пород, при подземной до 0,2–0,3 т шахтных. В их составе до 20% угля, серы, содержание которой пропорционально содержанию угля, в небольших количествах цветные, редкие металлы, в следовых количествах радионуклиды — уран, торий.

Отвалы (терриконы) занимают большие площади земель, подвергаются водной и ветровой эрозии, загрязняя прилегающую территорию. Значительный урон природной среде приносит самовозгорание терриконов. Основной

причиной самовозгорания является окисление угля, содержащегося в породе, сопровождающееся выделением большого количества тепла, которое аккумулируется в порах пород и обеспечивает возгорание разнообразных горючих материалов. В отдельных отвалах эти процессы проходят настолько интенсивно, что породы разогреваются до высоких температур и горят с выделением значительного количества углеводородов, сажи, оксидов азота, серы, углерода и др. Поэтому вокруг мест добычи угля устраивают защитные зоны, что приводит к увеличению площади отчуждаемых земель. Основными мероприятиями по предупреждению самовозгорания породных отвалов является ограничение притока кислорода и уменьшение количества горючих компонентов в складированной породе. Перспективным направлением утилизации пород, содержащих углеродистое вещество, является их газификация. При этом дополнительно получают топливо, а зольный остаток можно использовать для производства строительных материалов.

В мировой практике отходы угледобычи используют для закладки выработанных шахтных пространств. Разработаны технологии закладки без подъема породы наверх, что решает значительную часть природоохранных проблем, связанных с добычей твердого топлива.

Значительную часть отходов как топливно-энергетического комплекса, так и смежных отраслей составляют *нефтесодержащие отходы*. Они образуются в технологическом процессе предприятий при добыче, транспортировке, обработке, использовании нефтепродуктов и на очистных сооружениях, куда они поступают со сточными или ливневыми водами. Нефтеотходы образуются в виде жидких нефтепродуктов, нефтесодержащих осадков и шламов. Отработанные нефтепродукты являются ценными материально-техническими ресурсами и подлежат повторному использованию.

Обезвоживание и очистка нефтеотходов проводятся фильтрованием или центрифугированием. Неутилизируемые жидкие нефтесодержащие отходы сжигают в топках и горелочных устройствах (камерных, циклонных, надслоевых).

Нефтесодержащие отходы подвергают также биологическому обезвреживанию под воздействием микроорганизмов. Подобраны штаммы бактерий, превращающие ароматические и алифатические углеводороды в диоксид углерода и воду.

Наиболее простым и распространенным способом утилизации *отработанных масел* являются смешивание их с сырой нефтью и совместная переработка. Количество добавляемых масел не должно превышать 1% от объема сырой нефти.

Одним из основных направлений утилизации масел является также их регенерация. Неутилизируемые отработанные масла используют при производстве керамзита, добавляя их совместно с опилками в качестве выгорающих и вспучивающих добавок. Шламы, образующиеся при регенерации масел, могут быть использованы для производства дорожных битумов.

Широко распространенными слабokonцентрированными нефтеотходами являются *отработанные смазочно-охлаждающие жидкости (СОЖ)*, которые применяют при работе металлообрабатывающих станков, прокатных станов

и т. д. При использовании СОЖ загрязняются механическими примесями, густеют в процессе испарения влаги, портятся, выделяют неприятный запах.

Основные методы обезвреживания СОЖ — реагентная коагуляция, центрифугирование, реагентная напорная флотация, электрокоагуляция, ультрафильтрация и обратный осмос. Получил распространение термический способ обработки эмульсий на выпарной установке. Водяные пары охлаждаются в конденсаторе и используются на приготовление СОЖ, обезвоженный маслосодержащий осадок — как добавку к котельному топливу.

Утилизация отходов металлургического комплекса. Основную массу отходов этого комплекса представляют *вскрышные и вмещающие породы добычи руд, отходы их обогащения, металлургические шлаки.*

Отходы добычи железной руды. В нашей стране весьма распространенным способом добычи железной руды является открытый — путем создания карьеров глубиной до 300 м и более. Наряду с разработкой железной руды извлекают и складировать в отвалы огромные массы вскрышных и вмещающих пород, объемы которых составляют 30–70% разрабатываемой рудной массы. Наибольшее количество попутно добываемых пород приходится на кристаллические сланцы, кварциты, роговики и близкие к ним скальные породы.

Основным направлением утилизации вскрышных, скальных и нескальных пород является использование их для устройства дамб обвалования, плотин, насыпей, оснований дорог, для планировочных работ, а также для производства строительных материалов. Скальные породы широко используются для производства щебня, который применяют в качестве крупного заполнителя в тяжелых и особо тяжелых бетонах.

При выплавке металлов образуются металлургические шлаки, представляющие собой продукты высокотемпературного взаимодействия руды, пустой породы, флюсов, топлива. Их состав зависит от этих компонентов, вида выплавляемого металла и особенностей металлургического процесса. Выход доменных шлаков на 1 т чугуна составляет 0,6–0,7 т; при выплавке 1 т стали выход шлаков составляет 0,1–0,3 т. В цветной металлургии выход шлаков зависит от содержания извлекаемого металла в исходной шихте и может достигать 100–200 т на 1 т металла.

Химический состав доменных шлаков может быть представлен следующим образом: CaO 29–30%, MgO 0–18%, Al_2O_3 5–23% и SiO_2 30–40%. В небольшом количестве в них содержатся оксиды железа (0,2–0,6%) и марганца (0,3–1%), а также сера (0,5–3,1%). Сталеплавильные шлаки характеризуются более высоким содержанием оксидов железа (до 20%) и марганца (до 10%).

Наиболее распространенным способом переработки шлаков является грануляция — резкое охлаждение водой, паром или воздухом. Грануляции подвергают в основном доменные шлаки. Основной потребитель доменных гранулированных шлаков — цементная промышленность. В цементной промышленности также возможно использование медленно охлажденных сталеплавильных шлаков, шлаков ферросплавов и шлаков цветной металлургии.

Металлургические шлаки используют для производства шлаковой ваты. Шлаковую вату применяют как изоляционный материал, а с помощью раз-

личных органических и неорганических вяжущих средств из нее изготавливают разнообразные теплоизоляционные изделия. Из расплавленных металлургических шлаков отливают камни для мощения дорог и полов промышленных зданий, бордюрный камень, противокоррозионные плитки, трубы и другие изделия.

При производстве ферросплавов образуются шлаки, содержащие до 15–20% металлических включений. Ферросплавные шлаки перерабатывают на щебень, песок, муку, используют при выплавке стали, ферросплавов, в цементной промышленности, в производстве шлакового литья, шлакобетонов и других строительных материалов.

В черной и цветной металлургии образуется огромное количество пылей и шламов, значительное количество их накопилось также в шламонакопителях и отвалах. Эти отходы содержат в своем составе соединения железа, магния, марганца, кальция, цинка, свинца, серы и других элементов. Их используют в технологических процессах путем добавки к агломерационной шихте. Другим способом утилизации железосодержащих пылей является включение их в состав шихты при производстве цементов, красок, красителей.

Серосодержащие шламы образуются при очистке газов агломерационных производств от оксидов серы с помощью известняковых суспензий. Их можно использовать как добавку к шихте при производстве цемента. Другим направлением утилизации серосодержащих шламов является применение их в сельском хозяйстве в качестве мелиоранта для кислых, оподзоленных и солонцеватых почв. Шлам служит дополнительным источником серы, кальция, позволяет нейтрализовать повышенную кислотность почв.

Основными экологически опасными отходами **машиностроительного комплекса** являются *отходы гальванических производств*. Отработанные электролиты, содержащие цветные металлы, регенерируют с целью восстановления их работоспособности и повторного использования, а также используют для извлечения цветных металлов. Методы очистки и регенерации электролитов предусматривают их корректировку один раз в три месяца, а полную замену — один раз в течение 2–3 лет.

На сегодняшний день разработаны технические решения, позволяющие извлекать практически все металлы из гальванических шламов методами гидрометаллургии с помощью водных растворов химических реагентов. Хромсодержащие шламы после сушки и прокаливания используются в качестве красителей при производстве декоративного стекла. Гальванические шламы, обогащенные железом, используются для получения ферритов, которые находят применение в электротехнической и химической промышленности, в радиотехнике. Полностью исключается загрязнение природной среды при сплавлении гальванических шламов с силикатами в соотношении 1:1 и температуре 800–1000 °С. Этот метод позволяет извлекать из шлама тяжелые металлы и создавать керамические изделия высокого качества. Гальванические шламы также можно вводить в асфальтобетон в количестве до 20% массы сырьевой смеси. Прокаленные гальванические шламы используют как добавки при изготовлении бетонных блоков.

Лом и отходы черных и цветных металлов представляют собой важнейшее вторичное сырье для **металлургической промышленности**. Лом является составной частью шихты доменных и сталеплавильных производств.

Отходы производства фосфора, фосфорной кислоты и фосфорных удобрений являются наиболее многотоннажными отходами **химического промышленного комплекса**. Наибольший удельный вес в фосфорной промышленности приходится на производство фосфорных удобрений — суперфосфата.

Возможности использования фосфорных шлаков в производстве строительных материалов не менее широкие, чем металлургических и топливных. Гранулированные фосфорные шлаки используются в цементной промышленности как добавки к сырью в количестве до 8–10% взамен глинистого компонента. Это обеспечивает существенную экономию топлива. Фосфорные шлаки применяются как добавки при измельчении цементного клинкера в производстве портландцемента и шлакопортландцемента.

Отходы **производства и потребления пластмасс** образуются при приготовлении сырья в виде слитков, глыб, бракованных волокон и при формировании изделий в виде обрезков и брака. Отходы используются для производства того же продукта или изделий менее ответственного назначения. Содержание отходов в сырье обычно составляет до 20%, при большем количестве ухудшается качество изделий, появляется шероховатость поверхности.

При утилизации без разделения по типам пластмасс отходы измельчают, отделяют примеси, гранулируют и используют для производства тары, подстилок, сувениров, игрушек и др. Широкое распространение за рубежом получило многокомпонентное литье, при котором изделия имеют наружный и внутренний слои. Наружный слой выполняют из товарных пластмасс высокого качества; внутренний — из отходов, включающих наполнители — тальк, стеклянные или керамические шарики, вспениватель для облегчения. Такой способ утилизации применяют при изготовлении мебели, предметов домашнего обихода.

Бывшие в употреблении пластмассовые изделия и тара в виде отходов поступают на **свалки и полигоны**. В процессе утилизации их собирают, сортируют и очищают от примесей. Из использованной в сельскохозяйственном производстве полиэтиленовой пленки изготавливают трубы и вторичную полиэтиленовую пленку.

Вышедшую из употребления пленку сортируют, удаляя инородные включения и сильно загрязненные куски, измельчают, промывают, отжимают, сушат и гранулируют. Далее вторичный гранулированный полиэтилен смешивают с первичным в соотношении 6:4 и используют для производства продукции.

Большое количество пластмасс попадает в городской мусор. В нашей стране содержание пластмасс в нем составляет до 2%, в странах Западной Европы — 2–4%, в Японии — до 10%. Подход, который заключается в сжигании отходов (постройка мусоросжигательных заводов), далеко не идеален. Процессы горения на мусоросжигательных заводах сопровождаются

выбросом в атмосферу токсичных газов: хлорида водорода, оксидов азота, аммиака, цианистых соединений. В значительных количествах образуются диоксины и зачастую токсичные шлаки.

Отходы синтетических материалов **легкой и других отраслей промышленности** в виде волокон, пряжи, обрезков могут использоваться для очистки промышленных сточных вод. Отходы пенополиуретана применяют для очистки нефтесодержащих сточных вод. Пластмассовые отходы некоторых видов могут служить добавками в асфальтобетонные смеси, при этом повышается износостойкость дорожных покрытий.

Поливинилхлоридные отходы образуются в виде обрезков, высечек, заправочных концов, полос при производстве пленочных материалов, искусственных кож и изделий из них, а также материалов строительного назначения — линолеума, обоев.

Пластмассовые отходы отличаются повышенной стойкостью и долговечностью. Они плохо поддаются деструкции под воздействием света, воды, температуры и микроорганизмов. Ведутся поиски таких составов пластмасс, которые по истечении срока службы изделий под действием ультрафиолетового излучения способны распадаться в порошок и усваиваться микроорганизмами. Пластмассы с регулируемым сроком эксплуатации применимы для изготовления упаковочных материалов, тары и пленки.

Отходы **производства и потребления резины**. Резиновые отходы образуются в процессе производства резинотехнических изделий, в шинной промышленности и в процессе потребления. К ним относятся изношенные покрышки, резиновая обувь, отработанные конвейерные ленты, приводные ремни, формовые изделия, товарная резина, прорезиненная ткань, техническая пластина. В производстве отходы образуются при приготовлении резиновых смесей, на стадии вулканизации, отделки готовой продукции.

Наиболее ценными компонентами резиновых отходов являются каучук и ткани. Отходы производства — *невулканизированные* и *вулканизированные* — различаются по ценности и сложности переработки.

Технология переработки невулканизированных отходов состоит из сортировки, очистки от посторонних примесей и перемешивания для усреднения. По качеству этот вид отходов приближается к первичному сырью и используется для производства целевой продукции. Вулканизированные резиновые отходы применяют для изготовления резиновой крошки — добавки к первичному сырью или основы приготовления битумно-резиновых мастик, гидроизоляционных и кровельных рулонных материалов, в дорожных покрытиях, для изготовления химически стойкой тары и др.

Основным направлением комплексной переработки изношенных покрышек является регенерация резины.

Отходы древесины образуются на всех стадиях ее заготовки и переработки. На стадии заготовки отходы представляют собой ветви, сучья, вершины, корни, кору, хворост, щепы и в сумме составляют около 21% от всей массы древесины. При переработке древесины на пиломатериалы горбыль, срезки, куски, стружку опилки составляют 35–40% массы перерабатываемых материалов.

На деревообрабатывающих заводах при изготовлении мебели, столярных изделий и других строительных материалов образуются отходы в виде кусков, стружки, опилок. Их количество зависит от качества поставляемого сырья, типа и размера изготавливаемой продукции, техновооруженности предприятия, его мощности и составляет 40–60%. Большая часть отходов вывозится на свалки и сжигается. Между тем они являются ценным сырьем для производства строительных материалов, мебели, а также для гидролизной, целлюлозной и других отраслей промышленности.

Одним из основных способов переработки и утилизации отходов древесины является получение искусственной древесины — прочного материала, который можно обрабатывать резанием или отливать в формы и штамповать. Кроме того, нельзя упускать из виду и применение отходов древесины как энергоносителя.

В настоящее время в промышленно развитых странах наметилась тенденция к централизованной обработке промышленных отходов на полигонах и предприятиях с заводской технологией обезвреживания и утилизации. Созданы комплексы, осуществляющие сбор, транспортировку и переработку токсичных промышленных отходов централизованно. Но, несмотря на развитие процессов утилизации и повторного использования, захоронение и обезвреживание бытовых и промышленных отходов в специально отведенных местах (полигонах и хранилищах) продолжает быть весьма значимым.

Полигоны — природоохранные сооружения, предназначенные для складирования твердых бытовых отходов (ТБО) и обеспечивающие защиту от загрязнения атмосферы, почв, подземных и поверхностных вод, препятствующие распространению патогенных микроорганизмов за пределы площадки складирования и обеспечивающие обеззараживание ТБО биологическим способом. На полигонах возможна утилизация органической составляющей ТБО путем улавливания биогаза.

Срок службы полигона должен быть не менее 15–20 лет. Размещать полигоны необходимо с учетом требований санитарных норм; к нему должна быть проведена дорога с твердым покрытием. По всему периметру площадки, отведенной для полигона, должна быть устроена защитная лесополоса, уровень грунтовых вод под днищем полигона должен находиться на глубине более 2 м. На площадке полигона не должны находиться выходы родников. Категорически запрещается использовать под полигоны акватории рек, озер и болот.

Защита от загрязнения почв и грунтовых вод осуществляется путем устройства специального противодиффузионного экрана, уложенного по всему днищу и бортам полигона, системы перехвата, отвода и очистки фильтрата, а также системы наблюдательных скважин для контроля качества грунтовых вод.

Защита поверхностных водных объектов от загрязнения ливневыми и талыми водами, стекающими с территории полигона, ограничивающей лесополосы, осуществляется путем очистки поверхностного стока на площадке «биоплата» и отвода транзитных поверхностных вод.

Захоронению подлежат твердые токсичные отходы. Способ их захоронения зависит от класса опасности и водорастворимости, осуществляется отдельно в специально подготовленных местах.

Захоронение твердых и пастообразных негорючих водорастворимых отходов 1 класса опасности следует осуществлять в специальных герметичных металлических контейнерах с толщиной стенки не менее 10 мм. Контейнеры с отходами укладываются в железобетонные бункеры со стенками толщиной не менее 0,4 м. На всей поверхности бункера, соприкасающейся с грунтом, устраивается гидроизоляция. После заполнения бункер перекрывается железобетонными плитами с последующей засыпкой уплотненным грунтом толщиной 2 м. Затем сооружается водонепроницаемое покрытие, возвышающееся над прилегающей территорией.

Отсыпка нерастворимых в воде отходов 1, 2 и 3-го классов опасности производится послойно на полную высоту специально подготовленного котлована. Засыпанный до проектной поверхности участок котлована сразу же покрывается защитным слоем грунта толщиной не менее 0,5 м, по которому осуществляется дальнейший подвоз отходов. При захоронении пылевидных отходов необходимо предусматривать мероприятия, гарантирующие исключение разноса их ветром. Заполненные сооружения поверх защитного слоя покрываются местным грунтом. Общая толщина покрытия не менее 2 м, включая первоначальный защитный слой.

Размеры санитарно-защитной зоны от участка захоронения токсичных промышленных отходов до населенных пунктов и открытых водоемов устанавливаются с учетом конкретных местных условий. Участки захоронения токсичных промышленных отходов должны располагаться на расстоянии не менее 200 м от сельскохозяйственных угодий и транзитных магистральных дорог и не менее 50 м от лесных массивов и лесных посадок.

Размеры санитарно-защитной зоны завода по обезвреживанию токсичных промышленных отходов мощностью 100 тыс. т и более в год составляют 1000 м, менее 100 тыс. т — 500 м.

Для обеспечения контроля над состоянием грунтовых вод на территории участка захоронения отходов и в санитарно-защитной зоне должны быть оборудованы наблюдательные скважины, в которых устанавливаются приборы контроля.

4.2.4. Современные подходы к охране окружающей среды и «зеленая химия»

Описанные выше подходы к минимизации загрязнения окружающей среды разнообразными ксенобиотиками и другими продуктами человеческой деятельности, основанные на захоронении, утилизации и обеззараживании отходов, не могут в полной мере решить эту проблему, поскольку они ориентированы на борьбу с последствиями. Основное направление борьбы с химическим загрязнением биосферы лежит в плоскости сведения к минимуму самого образования отходов в тех или иных процессах.

По мере развития современного производства с его масштабностью и темпами роста все большую актуальность приобретают проблемы разработки и внедрения безотходных (их еще называют «чистых») технологий. Скорейшее решение этой задачи в ряде стран рассматривается как стратегическое направление рационального использования природных ресурсов и охраны окружающей среды. Однако говорить о полном отсутствии отходов, несмотря на применяемый зачастую термин «безотходная технология», не приходится, поскольку на сегодняшний день любая человеческая деятельность ведет к их образованию.

Анализируя формулировку *«безотходная технология представляет собой такой метод производства продукции (процесс, предприятие, территориально-производственный комплекс), при котором все сырье и энергия используются наиболее рационально и комплексно в цикле: сырьевые ресурсы — производство — потребление — вторичные ресурсы, и любые воздействия на окружающую среду не нарушают ее нормального функционирования»*, следует помнить, что она не должна восприниматься абсолютно, т.е. не надо считать, что производство возможно без образования отходов. Однако последние не должны нарушать нормальное функционирование природных систем.

Создание безотходных производств относится к весьма сложному и длительному процессу, промежуточным этапом которого является *малоотходное производство*. Под ним следует понимать *такое производство (процесс, предприятие, объединение, территориально-производственный комплекс), результаты которого при воздействии их на окружающую среду не превышают уровня, допустимого санитарно-гигиеническими нормами, т.е. ПДК и др.* При этом по техническим, экономическим, организационным или другим причинам часть сырья и материалов может переходить в отходы и направляться на длительное хранение или захоронение.

Однако возникает вопрос, какая допустимая часть сырья и материалов при малоотходном производстве может направляться на длительное хранение или захоронение. В этой связи в ряде отраслей промышленности России уже имеются количественные показатели оценки безотходности. Так, в цветной металлургии широко используется *коэффициент комплексности*, определяемый долей полезных веществ (в %), извлекаемых из перерабатываемого сырья по отношению ко всему его количеству. В ряде случаев он уже превышает 80%.

В угольной промышленности введен *коэффициент безотходности* производства

$$K (\%) = 0,33(K_6^T + K_6^Ж + K_6^Г),$$

где K_6^T , $K_6^Ж$, $K_6^Г$ — коэффициенты использования соответственно породы, образующейся при горных работах, попутно забираемой воды при добыче угля (сланца) и пылегазовых отходов.

Как известно, добыча угля является одним из самых материалоёмких и экологически сложных процессов. Для этой отрасли установлено, что

производство считается безотходным (правильнее — малоотходным), если коэффициент безотходности превышает 75%. Причем в случае использования наряду с вновь образующейся породой отходов прошлых лет коэффициент безотходности может быть и более 100%.

Более широкий подход к минимизации химического загрязнения биосферы связан с появлением новой концепции развития химической науки и технологии, известной как «**зеленая химия**» (**green chemistry**). «Зеленая химия» не раздел химии, а новый способ мышления, заключающийся в философском осмыслении роли химии в устойчивом развитии современного общества и методов хозяйствования. Основная задача «зеленой химии» — *обеспечить развитие таких производств, в которых нивелируется, а в идеале — полностью исключается негативное влияние на окружающую среду*. Базовые принципы стратегии развития этой области знаний сформулированы П. Анастасом и Дж. Уорнером [Anastas, Warner, 1998]. К «зеленой химии» можно отнести любое усовершенствование химических процессов, которое положительно влияет на окружающую среду.

Двенадцать принципов, которыми следует руководствоваться исследователям, работающим в данной области, были сформулированы следующим образом.

1. Лучше предотвратить потери, чем перерабатывать и чистить остатки.
2. Методы синтеза надо выбирать таким образом, чтобы все материалы, использованные в процессе, были максимально переведены в конечный продукт.
3. Методы синтеза по возможности следует выбирать так, чтобы используемые и синтезируемые вещества были как можно менее вредными для человека и окружающей среды.
4. Создавая новые химические продукты, надо стараться сохранить эффективность работы, достигнутую ранее, при этом токсичность должна уменьшаться.
5. Вспомогательные вещества при производстве, такие как растворители или разделяющие агенты, лучше не использовать совсем, а если это невозможно, их использование должно быть безвредным.
6. Обязательно следует учитывать энергетические затраты, их влияние на окружающую среду и стоимость продукта. Синтез по возможности надо проводить при температуре, близкой к температуре окружающей среды, и при атмосферном давлении.
7. Исходные и расходные материалы должны быть возобновляемыми во всех случаях, когда это технически и экономически выгодно.
8. Где возможно, надо избегать получения промежуточных продуктов (блокирующих групп, присоединение и снятие защиты и т. д.).
9. Всегда следует отдавать предпочтение каталитическим процессам (по возможности наиболее селективным).
10. Химический продукт должен быть таким, чтобы после его использования он не оставался в окружающей среде, а разлагался на безопасные продукты.

11. Нужно развивать аналитические методики, чтобы можно было следить в реальном времени за образованием опасных продуктов.
12. Вещества и формы веществ, используемые в химических процессах, нужно выбирать таким образом, чтобы риск химической опасности, включая утечки, взрыв и пожар, были минимальными.

Таким образом, подходы, предлагаемые в рамках «зеленой химии», существенно отличаются от традиционных, при использовании которых разработчики и производственники пытаются уменьшить химические риски, неизбежно возникающие при применении агрессивных сред, ограничивая контакты окружающей среды с этими веществами. Сегодня предлагается отбор исходных материалов и схем процессов, который вообще исключает использование вредных веществ.

В целом пути, по которым сейчас движется «зеленая химия», можно сгруппировать в три основных направления:

- 1) новые пути синтеза (часто это реакции с применением катализатора);
- 2) возобновляемые исходные реагенты (т. е. полученные не из нефти);
- 3) замена традиционных органических растворителей.

Привычный органический синтез предполагает многостадийные процессы образования целевых продуктов из исходных реагентов. Но схемы и механизмы реакций, подходящие для лаборатории, мало годятся для крупнотоннажных процессов. Если на каждой стадии реакция идет с выходом, далеким от 100%, то при переносе на большой масштаб вместе с нужным продуктом получаются огромные количества побочных соединений. Зачастую в цепочке реакций используют вспомогательные вещества. Так, после кислотной или щелочной нейтрализации образуются неорганические соли (хлорид натрия, сульфат натрия, сульфат аммония). Фактически это побочные продукты.

Полнота использования исходного вещества называется *атомной эффективностью* (АЭ), и этот показатель можно использовать как меру «зелености» химического производства:

$$AЭ = \frac{\text{количество атомов в продукте} \times 100\%}{\text{количество атомов в исходных веществах}}.$$

Естественно, процесс, протекающий в одну стадию и имеющий на выходе только целевое соединение, такой как $A + B = C$ (например, полимеризация этилена), гораздо эффективнее, чем $A + B = C$ (нужный продукт) + D (побочный продукт).

Идею атомной эффективности Р. Шелдон выразил через Е-фактор, который показывает количество потерь на килограмм продукта (табл. 4.4). Оценивая и сравнивая атомную эффективность и Е-фактор существующего или разрабатываемого химического процесса, можно сделать вывод об общей эффективности и степени соответствия принципам минимизации воздействия на окружающую среду.

В каталитических процессах степень использования исходного продукта довольно высока. Кроме того, их применение позволяет смягчить условия

Таблица 4.4. Значение Е-фактора для различных отраслей промышленности

| Отрасль промышленности | Е-фактор (соотношение побочный продукт, кг/ целевой продукт, кг) |
|--------------------------------|---|
| Нефтехимическая | 0,1 |
| Крупнотоннажная основная химия | <1–5 |
| Тонкая химия | 5–50 |
| Фармацевтическая | 25–100 |

проведения реакции (снизить температуру, давление и др.). Это существенно снижает производственные риски и энергетику процессов.

Следующий путь достижения целей «зеленой химии» — получение химических продуктов из природных, что позволяет уменьшить расходование невозобновляемых ресурсов, прежде всего нефти и угля.

Еще одно направление «зеленой химии» — замена растворителей в технологических процессах. Растворители выполняют несколько функций: они играют роль транспорта, помогают смешивать компоненты или контролировать их реакционную способность, а также доставляют или отводят тепло. Абсолютное большинство растворителей, применяемых сейчас, — это летучие органические вещества, производные нефти. Следовательно, они, во-первых, не бесконечны, во-вторых, пожаро- и взрывоопасны, а в-третьих, небезопасны для окружающей среды. Избавиться от них можно несколькими путями: проводить химический процесс вообще без растворителя; использовать в качестве растворителя воду, биоразлагающиеся «зеленые» растворители, ионные жидкости (соли, плавящиеся при низких температурах), сверхкритические жидкости.

Таким образом, внедрение принципов безотходности и «зеленой химии» позволит на новом уровне решать проблемы защиты окружающей среды от факторов антропогенной деятельности, способствующих нарушению естественных химических процессов и циклов, формирующих условия для появления ксенобиотиков с высокой степенью токсичности, включая супертоксиканты.

Приложение 1

Значения абсолютных (АР) и относительных (ОР) разбросов кларковых содержаний химических элементов в магматических породах, в породах континентов и в образованиях океанического дна

| Элемент | № элемента | Кларк земной коры | АР в породах | | ОР в породах континентов | АР в образованиях дна океанов | ОР в образованиях дна океанов |
|---------|------------|---------------------|---------------|-----------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | магматических | континентальных | | | |
| Ag | 47 | $7 \cdot 10^{-6}$ | 2,9 | 13,5 (3) | 4,5 | 2,2 | 0,7 |
| Ai | 13 | 8,05 | 4,4 | 24,9 | 5,7 | 4,2 | 0,9 |
| As | 33 | $1,7 \cdot 10^{-4}$ | 2 | 13 | 6,5 | 13 | 6,5 |
| Au | 79 | $4,3 \cdot 10^{-7}$ | 1,5 | 6 | 4 | 1,5 | 1 |
| B | 5 | $1,2 \cdot 10^{-3}$ | 3,3 | 33,3 | 10 | 76,7 | 23,2 |
| Ba | 56 | $6,5 \cdot 10^{-2}$ | 4000 | 4000 | 1 | 5750 | 1,4 |
| Be | 4 | $3,8 \cdot 10^{-4}$ | 6 | 12 (6) | 2 (1) | 5,2 | 0,9 |
| Bi | 83 | $9 \cdot 10^{-7}$ | 1,4 | 1,4 | 1 | ? | ? |
| Br | 35 | $2,1 \cdot 10^{-4}$ | 4,5 | 6,2 | 1,4 | 70 | 15,6 |
| Ca | 20 | 3,96 | 14,9 | 59,3 | 4 | 12,5 | 0,84 |
| Cd | 48 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | 3,8 | 16,7 | 4,3 | 10 | 2,6 |
| Ce | 58 | $7 \cdot 10^{-3}$ | 322 | 322 | 1 | 690 | 2,14 |
| Cl | 17 | $1,7 \cdot 10^{-3}$ | 8,7 | 52 | 6 | 350 | 40,4 |
| Co | 27 | $1,8 \cdot 10^{-3}$ | 150 | 1500 | 10 | 214,3 | 1,4 |
| Cr | 24 | $8,3 \cdot 10^{-3}$ | 800 | 800 | 1 | 145 | 0,18 |
| Cs | 55 | $3,7 \cdot 10^{-4}$ | 8 | 24 | 3 | 15 | 1,9 |
| Cu | 29 | $4,7 \cdot 10^{-3}$ | 17,4 | 21,7 | 1,3 | 25 | 1,4 |
| Er | 68 | $3,3 \cdot 10^{-4}$ | 14 | 14 | 1 | 30 | 2,1 |
| Eu | 63 | $1,3 \cdot 10^{-4}$ | 5,6 | 14 | 2,5 | 12 | 2,1 |
| F | 9 | $6,6 \cdot 10^{-2}$ | 12 | 12 | 1 | 13 | 1,1 |
| Fe | 26 | 4,65 | 6,6 | 24,8 | 3,7 | 10,5 | 1,6 |
| Ga | 31 | $1,9 \cdot 10^{-3}$ | 20 | 20 | 1 | 13,5 | 0,7 |
| Gd | 64 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 36 | 36 | 1 | 76 | 2,1 |
| Ge | 32 | $1,4 \cdot 10^{-4}$ | 1,5 | 25 (10) | 16,7 (6,6) | 10 | 6,7 |
| Hf | 72 | $1 \cdot 10^{-4}$ | 18,3 | 36,7 | 2 | 10 | 0,6 |

| Элемент | № элемента | Кларк земной коры | АР в породах | | ОР в породах континентов | АР в образованиях дна океанов | ОР в образованиях дна океанов |
|---------|------------|----------------------|---------------|-----------------|--------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | | | магматических | континентальных | | | |
| Hg | 80 | $8,3 \cdot 10^{-6}$ | 1,8 | 40 (13) | 22,2 (7,2) | 10 | 5,6 |
| Ho | 67 | $1,7 \cdot 10^{-46}$ | 7 | 11,7 | 1,7 | 15 | 2,1 |
| In | 49 | $2,5 \cdot 10^{-5}$ | 26 | 26 | 1 | 22 | 0,8 |
| J | 53 | $4 \cdot 10^{-5}$ | 1 | 10 (4) | 10 (4) | 10 | 10 |
| K | 19 | 2,5 | 1200 | 1200 | 1 | 625 | 0,5 |
| La | 57 | $2,9 \cdot 10^{-3}$ | 140 | 184 | 1,3 | 230 | 1,6 |
| Li | 3 | $3,2 \cdot 10^{-3}$ | 80 | 132 | 1,7 | 114 | 1,4 |
| Lu | 71 | $8 \cdot 10^{-5}$ | 4,2 | 10,5 | 2,5 | 9 | 2,1 |
| Mg | 12 | 1,87 | 127,5 | 127,5 | 1 | 51 | 0,4 |
| Mn | 25 | $1 \cdot 10^{-1}$ | 4,1 | 32,4 | 7,8 | 6,7 | 1,6 |
| Mo | 42 | $1,1 \cdot 10^{-4}$ | 5 | 13 | 2,6 | 90 | 18 |
| N | 7 | $1,9 \cdot 10^{-3}$ | 5 | 166,7 (100) | 33,3 (20) | 3,3 | 0,7 |
| Na | 11 | 2,5 | 9,62 | 101 | 10,5 | 9,5 | 1 |
| Nb | 41 | $2 \cdot 10^{-3}$ | 2,1 | 700 | 333 | 4,1 | 1,9 |
| Nd | 60 | $3,7 \cdot 10^{-3}$ | 130 | 130 | 1 | 280 | 2,1 |
| Ni | 28 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ | 500 | 1000 | 2 | 66,7 | 0,1 |
| P | 15 | $9,3 \cdot 10^{-2}$ | 5 | 6,5 | 1,3 | 6,82 | 1,4 |
| Pb | 82 | $1,6 \cdot 10^{-3}$ | 19 | 20 | 1 | 80 | 4,2 |
| Pd | 46 | $1,3 \cdot 10^{-6}$ | 24 | 24 | 1 | 6 | 0,2 |
| Pr | 59 | $9 \cdot 10^{-4}$ | 30 | 30 | 1 | 66 | 2,2 |
| Rb | 37 | $1,5 \cdot 10^{-2}$ | 850 | 1000 | 1,2 | 550 | 0,6 |
| S | 16 | $4,7 \cdot 10^{-2}$ | 1 | 12,5 | 12,5 | 4,3 | 4,3 |
| Sb | 51 | $5 \cdot 10^{-5}$ | 5 | 40 | 8 | 10 | 2 |
| Sc | 21 | $1 \cdot 10^{-3}$ | 10 | 30 | 3 | 15 | 1,5 |
| Se | 34 | $5 \cdot 10^{-6}$ | 1 | 60 (12) | 60 (12) | 3,4 | 3,4 |
| Si | 14 | 29 | 1,7 | 15,3 | 9 | 7,81 | 4,6 |
| Sm | 62 | $8 \cdot 10^{-4}$ | 36 | 36 | 1 | 76 | 2,1 |
| Sn | 50 | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 10 | 20 | 2 | 3 | 0,3 |
| Sr | 38 | $3,4 \cdot 10^{-2}$ | 465 | 610 | 1,3 | 2000 | 4,3 |
| Ta | 73 | $2,5 \cdot 10^{-4}$ | 4,2 | 84 | 20 | 22 | 5,2 |

Приложение 2

Государственный экологический мониторинг

В настоящее время наблюдения за уровнями загрязнений атмосферы, почвы, вод и донных отложений рек, озер, водохранилищ и морей по физическим, химическим и гидробиологическим (для водных объектов) показателям проводятся службами Федеральной службы по гидрометеорологии и мониторингу окружающей среды. Мониторинг источников антропогенного воздействия на природную среду и зоны их прямого влияния, животного и растительного мира, наземной фауны и флоры ведут соответствующие службы Министерства природных ресурсов.

24 ноября 1993 г. было принято постановление Правительства Российской Федерации № 199229 «О создании *Единой государственной системы экологического мониторинга*» (ЕГСЭМ), которая должна объединить возможности и усилия многочисленных служб для решения задач комплексного наблюдения, оценки и прогноза состояния среды в Российской Федерации.

В ЕГСЭМ применяется *территориально-ведомственный* принцип построения системы и предусматривается максимальное использование возможностей уже существующих государственных и ведомственных систем мониторинга биосферы, антропогенных воздействий, состояния биоты и экосистем, среды обитания человека и животных.

Главными задачами ЕГСЭМ являются:

- разработка программ наблюдения за состоянием окружающей природной среды на территории России, в ее отдельных регионах и районах;
- организация наблюдений и проведение измерений показателей объектов экологического мониторинга;
- обеспечение достоверности и сопоставимости данных наблюдений как в отдельных регионах и районах, так и по всей территории России;
- сбор и обработка данных наблюдений;
- организация хранения данных наблюдений, создание специальных банков данных, характеризующих экологическую обстановку на территории России и в отдельных ее районах;
- гармонизация банков и баз экологической информации (согласование, телекоммуникационная связь) с международными экологоинформационными системами;
- оценка и прогноз состояния объектов окружающей среды и антропогенных воздействий на них, природных ресурсов, откликов экосистем и здоровья населения на изменение состояния среды обитания человека;
- организация и проведение оперативного контроля и прецизионных измерений радиоактивного и химического загрязнения в результате аварий и катастроф;
- прогнозирование экологической обстановки и оценка нанесенного природной среде ущерба;

- обеспечение доступности интегрированной экологической информации широкому кругу потребителей, включая население, общественные движения и организации;
- информационное обеспечение органов управления состоянием окружающей среды и природных ресурсов, экологической безопасностью;
- разработка и реализация единой научно-технической политики в области экологического мониторинга.

В соответствии с административным делением Российской Федерации создаются как территориальные подсистемы ЕГСЭМ, так и (при необходимости) отдельные подсистемы экологического мониторинга в городах и районах. В ЕГСЭМ осуществляется также методологическое и информационное сопряжение территориальных и ведомственных подсистем. В основе информационного сопряжения ЕГСЭМ лежит сеть информационно-аналитических центров (федерального, территориального и ведомственного уровней), организующих и выполняющих работу по сбору, хранению и обработке информации, обеспечивающей решение поставленных задач. Объединение территориальных подсистем ЕГСЭМ осуществляется:

- при необходимости наблюдений за объектами, границы которых выходят за пределы административных территорий (реки, лесные массивы, крупные озера и т. п.);
- при решении проблем управления состоянием окружающей среды и экологической безопасностью, касающихся одновременно нескольких административных территорий;
- при создании центров аналитического контроля, использующих сложное и дорогостоящее оборудование для проведения анализов;
- при объединении сложившихся территориальных структур различных ведомств.

Наряду с территориальными ЕГСЭМ включает и тематические подсистемы экологического мониторинга. Каждая тематическая подсистема состоит из одной или нескольких ведомственных специализированных систем, которые обеспечивают наблюдение и контроль:

- экологического состояния объектов окружающей среды;
- экологически безопасного для людей состояния среды обитания;
- состояния и качества природных ресурсов;
- состояния источников антропогенного воздействия на окружающую среду.

Система государственного экологического мониторинга строится на наблюдениях, регламентированных самым строгим образом. Список *параметров состояния окружающей среды* четко установлен, так же как и требования к используемым *средствам и методам измерений, частоте отбора проб* и др.

Вопросы *мониторинга атмосферы* отражены в целом наборе стандартов. Главную роль в загрязнении воздушной среды играет довольно ограниченное число веществ. Наиболее важными веществами, загрязняющими атмосферу, являются: оксиды углерода, соединения серы (диоксид серы, сероводород, сульфаты в виде аэрозолей, серосодержащие органические

соединения), соединения азота (оксиды азота, аммиак, органические соединения азота), озон, углеводороды, галогенсодержащие органические соединения, ртуть, свинец и другие тяжелые металлы и их соединения, радионуклиды, а также все виды промышленной пыли. Возможно также загрязнение атмосферы биологическими примесями, которые подразделяются на патогенные микроорганизмы (бактерии, вирусы, грибы и т.д.) и микроорганизмы (растения и животные).

Возможны следующие виды мониторинга атмосферы:

- либо оценка состояния атмосферы (определение содержания загрязняющих веществ);
- либо прямое измерение выбросов загрязняющих веществ (наиболее эффективное средство контроля).

Основные термины и определения основных понятий в области метеорологических аспектов загрязнения атмосферы и защиты атмосферы от промышленных выбросов изложены в ГОСТе 17.2.1.04-77 «Охрана природы. Атмосфера. Источники и метеорологические факторы загрязнения, промышленные выбросы. Термины и определения». В этом стандарте приведены определения предельно допустимой концентрации примеси в атмосфере, предельно допустимого выброса, смога, загрязняющего атмосферу вещества, источников загрязнения атмосферы (стационарный, передвижной, точечный, плоский, непрерывного и прерывистого загрязнения).

Применяемые в науке, технике и производстве термины и определения понятий в области контроля загрязнения воздуха устанавливаются ГОСТом 17.2.1.03-84 «Охрана природы. Атмосфера. Термины и определения контроля загрязнения».

Организация наблюдений за уровнем загрязнения атмосферы в городах и населенных пунктах осуществляется в соответствии с ГОСТом 17.2.3.01-86 «Охрана природы. Атмосфера. Правила контроля качества воздуха населенных пунктов».

ГОСТ 17.2.3.07-86 «Правила контроля воздуха населенных пунктов» устанавливает требования для организации постов наблюдений в системе Росгидромета за качеством атмосферного воздуха населенных пунктов, оснащения их аппаратурой для отбора проб и приборами для определения метеорологических параметров, устанавливает четыре программы наблюдений.

Порядок *организации и проведения наблюдений за состоянием поверхностных вод* определен ГОСТом 17.1.3.07-82 «Охрана природы. Гидросфера. Правила контроля качества воды, водоемов и водотоков» и соответствующими методическими указаниями. Разработанная система предусматривает согласованную программу работ по гидрологии, гидрохимии и гидробиологии. Пункты наблюдений устанавливают в зависимости от хозяйственного значения водных объектов, их размеров и экологического состояния. Периодичность наблюдений определяется категорией пункта.

Наблюдения за уровнем загрязнения почв носят, как правило, экспедиционный характер и выполняются в соответствии с требованиями ГОСТа 17.4.4.02-84 «Охрана природы. Почвы. Методы отбора и подготовки проб для химического, бактериологического, гельминтологического анализа» на

определенных площадях по регулярной сети опробования, на ключевых участках, характеризующих типичные сочетания природных условий и антропогенного воздействия, на отдельных почвенно-геохимических профилях.

Функционирование любой системы мониторинга предполагает проведение большого количества разнообразных и многократных наблюдений, результаты которых должны отвечать требованиям *точности*, *сходимости* и *воспроизводимости*, что достигается соблюдением правил и норм, которые составляют основу метрологического обеспечения мониторинга.

В 1993 г. принят закон «Об обеспечении единства измерений», согласно которому:

- все наблюдения должны проводиться только с помощью средств измерений, включенных в государственный реестр и соответственно прошедших государственные испытания;
- все средства измерений должны быть проверены, а проверяемое оборудование аттестовано;
- должны использоваться только аттестованные методики выполнения измерений, прошедшие перед утверждением экспертизу в одном из государственных центров;
- в качестве эталонной базы должны применяться стандартные образцы веществ, которые включены в государственный реестр;
- можно использовать результаты наблюдений лабораторий, которые прошли аттестацию в установленном порядке.

Унифицированная и строго регламентированная система определяет сопоставимость всех получаемых в сети мониторинга сведений.

Приложение 3

Нормирование качества окружающей среды

Предложены следующие подходы к ограничению загрязнений природной среды:

- ограничения, основанные на обязательном соблюдении норм качества окружающей среды, т.е. санитарно-гигиенических требований (ПДК и др.);
- ограничения, основанные на установлении предельных выбросов и сбросов загрязняющих веществ в окружающую среду (ПДВ, ПДС и т. п.);
- ограничения, связанные с выбором и соблюдением экономического оптимума при анализе затрат и ущерба;
- ограничения на базе всестороннего анализа природной среды.

Очевидно, что наилучшим подходом является последний. Однако он связан с большими сложностями, и в настоящее время чаще всего используются два первых.

Подход, основанный на санитарно-гигиенических требованиях к качеству окружающей среды, является основным в России и большинстве стран мира. По своему смыслу он отвечает принципу «нулевого ущерба». Однако при регулировании качества природной среды только на основе предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ возможно поступление в окружающую среду значительных количеств ксенобиотиков, что может привести к опасным нагрузкам на биологические системы. Спорными являются и значения ПДК, так как при расширении наших знаний о воздействии химических веществ на человека, совершенствовании техники измерений допустимый порог такого воздействия смещается.

Тем не менее ПДК загрязняющих веществ несут важнейшую функцию стандарта качества природных объектов, призванного обеспечить здоровье населения и регламентировать возможности выбросов и сбросов загрязняющих компонентов. Понятие ПДК базируется на принципе, что *для каждого вещества, вызывающего те или иные неблагоприятные эффекты в организме, могут быть найдены концентрации, при которых нежелательные изменения функций организма будут минимальными*. Считают, что при более низких дозах вещество не оказывает вредного воздействия и его присутствие не представляет опасности. Таким образом, ПДК — *это максимальная концентрация вещества, которая не влияет прямо или косвенно на состояние здоровья настоящего и последующих поколений человека при воздействии на организм и не ухудшает гигиенических условий*.

Несмотря на то что существуют некоторые различия в критериях вредности, при установлении ПДК в природных средах (вода, воздух, почва) исходят из четырех основных принципов:

- любой химический загрязнитель имеет порог действия; безвредными являются дозы загрязнителей на уровне подпороговых концентраций;

- величина ПДК должна защищать от неблагоприятного воздействия нормируемого загрязнителя каждого члена общества, а не «среднего» человека; в связи с этим нормирование ведется в расчете на наиболее ранимые группы населения, к которым относят детей, лиц старших возрастов или ослабленных болезнями;
- в основе санитарного нормирования химических загрязнений лежат натурные наблюдения за населением или животными; так, при нормировании атмосферных загрязнений среднесуточная ПДК устанавливается на подпороговом уровне, найденном в эксперименте; учитывая практику выбора концентраций для воздействия на животных, величину ПДК обычно устанавливают в 3–10 раз ниже пороговой концентрации;
- при оценке порогового уровня необходимо учитывать функциональные неспецифические изменения в организме и отдаленные последствия, а не только очевидные патологические изменения.

Нормативы, ограничивающие вредные воздействия, устанавливаются и утверждаются специально уполномоченными государственными органами в области охраны окружающей природной среды, санитарно-эпидемиологического надзора и совершенствуются по мере развития науки и техники с учетом международных стандартов.

Традиционные методы исследований по установлению санитарных стандартов длительны и трудоемки, а их стоимость велика. Кроме того, количество химических веществ, требующих токсикологической оценки, значительно превышает возможности существующих лабораторий. Одним из путей решения указанной проблемы является использование *ориентировочно безопасных уровней воздействия* (ОБУВ), которые обосновываются с помощью ускоренных методов установления санитарных стандартов. Такие нормативы обычно рассчитываются по сумме показателей токсичности с учетом ряда биологических констант и применяются в качестве гигиенических стандартов для рабочей зоны.

При осуществлении эколого-аналитического мониторинга и нормирования загрязнений следует учитывать, что многие загрязняющие вещества могут накапливаться в отдельных объектах природной среды и превращаться в новые, более токсичные формы. Поэтому необходимо проводить всесторонний анализ поведения вредных веществ в окружающей среде, изучать их превращения и продукты метаболизма.

Санитарно-гигиеническое нормирование редко отражает комбинированное действие различных веществ. Существуют лишь ограниченные перечни веществ, обладающих эффектом суммации при их одновременном содержании в окружающей среде.

Санитарно-гигиенические нормативы определяют качество окружающей среды по отношению к человеку, но не регулируют деятельность источников воздействия. Требования, предъявляемые к источникам воздействия, отражены в научно-технических нормативах, к которым относятся:

- нормативы выбросов и сбросов вредных веществ;
- лимиты размещения отходов;

- технологические, строительные, градостроительные нормы и правила, содержащие требования по охране окружающей среды.

В основу установления этих научно-технических нормативов положен следующий принцип: *при условии соблюдения этих нормативов предприятиями региона содержание любой примеси в воде, воздухе и почве должно удовлетворять требованиям санитарно-гигиенического нормирования.*

Научно-техническое нормирование предполагает введение ограничений деятельности хозяйственных объектов в отношении загрязнения окружающей среды, так как определяет предельно допустимые потоки вредных веществ, которые могут поступать от источников воздействия в воздух, воду, почву.

Величины *предельно допустимых выбросов* (ПДВ) и *предельно допустимых сбросов* (ПДС) основываются на санитарно-гигиенических нормах и учитывают конкретные климатические условия и экологическую нагрузку в данном районе. Во многих случаях достижение допустимых нагрузок возможно путем установления *временно согласованных выбросов* (ВСВ) и *сбросов* (ВСС) с постепенным их снижением до нормы.

Предельно допустимый выброс — масса вещества в отходящих газах, максимально допустимая к выбросу в атмосферу в единицу времени. ПДВ устанавливается для каждого источника загрязнения атмосферы (и для каждой примеси, выбрасываемой этим источником) таким образом, что выбросы вредных веществ от него и от совокупности источников города или другого населенного пункта с учетом перспективы развития промышленных предприятий и рассеивания вредных веществ в атмосфере не создают приземную концентрацию, превышающую их ПДК.

Основным нормативом сбросов загрязняющих веществ, установленным в Российской Федерации, является предельно допустимый сброс — масса вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения норм качества воды в контрольном пункте; ПДС — предел по расходу сточных вод и концентрации содержащихся в них примесей — устанавливается с учетом предельно допустимых концентраций веществ в местах водопользования. ПДС устанавливаются для каждого источника загрязнения с учетом их комбинированного действия. Соблюдение ПДС должно гарантировать достижение установленных норм качества воды (санитарных и рыбохозяйственных) при наихудших условиях для разбавления в водном объекте.

Список использованной и рекомендуемой литературы

- Аверьянов В. А., Занавескин Л. Н. Полихлорбифенилы: проблемы загрязнения окружающей среды и технологические методы обезвреживания // Успехи химии. — 1998. — 67 (8). — С. 788–800.
- Акимова Т. А., Хаскин В. В. Экология: Человек — Экономика — Биота — Среда: учебник для вузов. — 2-е изд., перераб. и доп. — М.: ЮНИТИ-ДАНА, 2000. — 566 с.
- Аксенов С. И. Вода и ее роль в регуляции биологических процессов. — М.: Наука, 1990. — 117 с.
- Алекин О. А. Основы гидрохимии. — Л.: Гидрометеиздат, 1970. — 296 с.
- Алексеев В. А. Экологическая геохимия: учебник. — М.: Логос, 2000. — 627 с.
- Андруз Дж., Бримблекумб П., Джикелз Т., Лисс П. Введение в химию окружающей среды / пер. с англ. А. Г. Заварзиной; под ред. Г. А. Заварзина. — М.: Мир, 1999. — 271 с.
- Барбье М. Введение в химическую экологию / пер. с франц. — М.: Мир, 1978. — 230 с.
- Белецкая И. П., Кустов Л. М. «Green Chemistry» — новое мышление // Рос. хим. журн. — 2004. — Т. XLVIII, № 6. — С. 3–12.
- Богдановский Г. А. Химическая экология: учебное пособие. — М.: Изд-во МГУ, 1994. — 237 с.
- Браунлоу А. Х. Геохимия / пер. с англ. Е. Н. Беляковой, Л. Н. Индолева, И. В. Куликова; под ред. Д. А. Минеева. — М.: Недра, 1984. — 463 с.
- Будников Г. К. Диоксины и родственные соединения как экотоксиканты // Со-ровский образовательный журнал. — 1997. — № 26. — С. 38–44.
- Вернадский В. И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. — 2-е изд. — М.: Наука, 1987. — 340 с.
- Горелик Д. О., Конопелько Л. А. Мониторинг загрязнения атмосферы и источников выбросов. Аэроаналитические измерения. — М.: Изд-во стандартов, 1992. — 432 с.
- Добровольский В. В. Основы биогеохимии: учеб. пособие. — М.: Высшая школа, 1998.
- Другов Ю. С. Экологическая аналитическая химия. — М.: 2000. — 423 с.
- Жолдакова З. И., Харчевникова Н. В. Прогноз опасности веществ по зависимости структура–биотрансформация–активность // Рос. хим. журн. — 2004. Т. XLVIII, № 2. — С. 16–24.
- Заварзин Г. А. Становление системы биогеохимических циклов // Палеонтол. журн. — 2003. — № 6. — С. 16–24.
- Золотов Ю. А., Иванов В. М., Амелин В. Г. Химические тест-методы анализа. — М.: Едиториал, 2002. — 304 с.
- Израэль Ю. А. Антропогенная экология океана. — Л.: Гидрометеиздат, 1989. — 528 с.
- Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. — М.: Гидрометеиздат, 1984. — 560 с.
- Исидоров В. А. Введение в химическую экотоксикологию. — СПб.: Химиздат, 1999. — 144 с.
- Исидоров В. А. Органическая химия атмосферы. — Л.: Химия, 1979. — 344 с.

- Исидоров В. А. Экологическая химия. — Химиздат, 2001. — 304 с.
- Колесников В. П., Вильсон Е. В. Современное развитие технологических процессов очистки сточных вод в комбинированных сооружениях. — Ростов н/Д: Юг, 2005. — 212 с.
- Коробкин В. Т., Передельский Л. В. Экология: учебник для вузов. — Ростов н/Д: Феникс, 2000. — 576 с.
- Левановский Д. А. Соединения металлов в живой природе // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 9. — С. 48–50.
- Майстренко В. Н., Хамитов Р. З., Будников Г. К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкотоксикантов. — М.: Химия, 1996. — 320 с.
- Марри Р., Греннер Д., Мейес П., Родуэлл В. Биохимия человека: в 2 т.: пер. с англ. — М.: Мир, 1993. — 384 с.
- Мельников Н. Н., Мельникова Г. М. Пестициды в современном мире // Соросовский образовательный журнал. — 1997. — № 4. — С. 33–37.
- Небел Б. Наука об окружающей среде: в 2 т. / пер. с англ. М. В. Зубкова, Д. А. Петелина, Т. И. Тарасовой, Н. О. Фоминой. — М.: Мир, 1993. Т. 1. — 424 с.; Т. 2. — 330 с.
- Одум Ю. Экология. В 2 т. / пер. с англ. Ю. М. Фролова; под ред. В. Е. Соколова. Т. 1. — М.: Мир, 1986. — 328 с.
- Орлов Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации. — М.: Изд-во МГУ, 1990.
- Перельман А. И. Геохимия биосферы. — М.: Наука, 1973. — 167 с.
- Перминова И. В. Гуминовые вещества—вызов химикам XXI века // Химия и жизнь. — 2008. — № 1.
- Посохов Е. В. Химическая эволюция гидросферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1981. — 285 с.
- Ревель П., Ревель Ч. Среда нашего обитания: в 4 кн.: пер. с англ. — М.: Мир, 1995.
- Саловарова В. П. Введение в биохимическую экологию: учеб. пособие. — Иркутск: Изд-во Иркут. гос. ун-та, 2007. — 159 с.
- Седунов Ю. С. Атмосфера: Справочник. — Л.: Гидрометеиздат, 1991. — 509 с.
- Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию: учеб. пособие для хим. и хим.-технолог. спец. вузов. — М.: Высшая школа, 1994. — 400 с.
- Стадницкий Г. В., Родионов А. И. Экология. — М.: Высш. шк., 1988. — 272 с.
- Тарасова Н. П., Кузнецов В. А., Сметанников Ю. В., Малков А. В., Додонова А. А. Задачи и вопросы по химии окружающей среды. — М.: Мир, 2002. — 368 с.
- Телитченко М. М., Остроумов С. А. Введение в проблемы биохимической экологии. — М.: Мир, 1982. — 420 с.
- Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. — М.: Мир, 1982. — 350 с.
- Федоров Л. А. Диоксины как экологическая опасность: Ретроспективы и перспективы. — М.: Наука, 1993. — 266 с.
- Фюлленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / пер. с нем. А. В. Очкина; под ред. К. Б. Заборенко. — М.: Мир, 1997. — 232 с.
- Холленд Х. Химическая эволюция океанов и атмосферы. — М.: Мир, 1989. — 552 с.
- Чибисова Н. В., Долгань Е. К. Экологическая химия: учеб. пособие. — Калининград: Калинингр. ун-т, 1998. — 113 с.
- Юфит С. С. Яды вокруг нас. Цикл лекций. — М.: Джеймс, 2001. — 400 с.
- Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / под общей ред. проф. Е. В. Барановского. — Мн.: Высшая школа, 1997. — 176 с.

- Защита окружающей среды Европы. Четвертая оценка. Европейское агентство по окружающей среде. — Белград, 2007.
- Зеленая химия в России: сборник статей / под ред. В. В. Лунина, П. Тундо, Е. С. Локтевой. — М.: Изд-во МГУ, 2004.
- Полихлорированные дибензо-пара-диоксины и дибензофураны. М.: Медицина. 1993. Проблемы экотоксикологии // Рос. хим. журн. — 2004. — Т. XLVIII, № 2.
- Химия и общество: пер. с англ. — М.: Мир, 1995.
- Химия окружающей среды: пер. с англ. / под ред. А. П. Цыганкова. — М.: Химия, 1982. — 672 с.
- Allan R. J.* Organic pesticides in aquatic environments with emphasis on sources and fate in the Great Lakes // *Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs*. Otsu, 1991. P. 87–112.
- Anastas P. T., Warner J. C.* Green Chemistry: Theory and Practice. N.Y.: Oxford Univ. Press, 1998. P. 30.
- Baker L. A.* Acidic lakes and streams in the United States: the role of acidic deposition // *Science*. 1991. Vol. 252. P. 1151–1154.
- Connel D. W.* Basic concepts of environmental chemistry. N.Y.: Lewis publishers, 1997. P. 506. *Cook S.* Green chemistry — evolution or revolution? *Green Chemistry*, Oct. 1999. P. G138–G140. *Goldwater L. J.* Mercury in the environment // *Sci. Am.* 1971. Vol. 224, N 5. P. 15–21.
- Jackson J.* Heavy metals and other inorganic toxic substances // *Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs*. Otsu: ILEC. 1991. P. 65–80.
- Jeffries D. S., Doka S. E., Mallory M. L. et al.* Aquatic effects of acidic deposition in Canada: Present and predicted future situation // *J. Water Sci. (Special)*, 1998. P. 129–143.
- Jørgensen S. E.* Ecotoxicological research — historical development and perspectives // *Ecotoxicology*. John Wiley & Sons. 1998. P. 3–15.
- Matsui S.* Movement of toxic substances through bioaccumulation // *Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs*. Otsu: ILEC, 1991. P. 27–41.
- Seinfeld J. H.* Atmospheric chemistry and physics of air pollution. N.Y.: J. Wiley, 1986. P. 738.
- Seinfeld J. H., Pandis S. N.* Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. N.Y.: J. Wiley, 1998. P. 840.
- Sodhi G. S.* Fundamental concepts of environmental chemistry. Alpha science, 1993. P. 465.
- Yen T. F.* Chemical principles for environmental processes. Vol. 4B. Prentice Hall PTR, 1999. P. 540.

Предметный указатель

А

абиотические факторы 7
абсорбционный спектральный анализ 279
автоокисление 127
азокрасители 101–103
акарициды 226
аллелохимические взаимодействия 59
алломоны 59
альгициды 226
антрахиноновые красители 102, 103
арборициды 226
арилметановые красители 101, 102
астеносфера 193
атмофильные элементы 195
атомная эмиссионная спектроскопия 279
атомная эффективность 331
атомно-абсорбционная спектроскопия 281
атомно-абсорбционный анализ 281
атомно-флуоресцентная спектрометрия 282
атомно-флуоресцентный анализ 282
атомно-эмиссионный анализ 279
атомный спектральный анализ 278
аутоингибиторы адаптации 60
аутоксины 60
афициды 226
ацетилхолин 44, 45

Б

бактерициды 226
биоаккумуляция 36
биогенные элементы 11
биогеохимический цикл 13
серы 28, 29

углерода 25
фосфора 30
биоконцентрирование 36
биологическая очистка 319
биомагнификация 36
бионакопление 36
биосфера 13
биотические факторы 7
биотрансформация 48
биоумножение 36
биофильные элементы 195
биохимический цикл азота 27
биохимическое потребление кислорода 189
бомбикол 62

В

внутренняя конверсия 132
вольтамперометрия 293
восстановление 309, 317
высокоэффективная жидкостная хроматография 267, 269
высокоэффективная тонкослойная хроматография 275

Г

гамофионы 61
генетическое воздействие 46
гербициды 226
N-гидроксилирование 51, 142
C-гидроксилирование 50
C-гидроксилирование 142
C-гидроксиметилирование 142
гонофионы 61
гуминовые кислоты 176

Д

N-деалкилирование 140, 142
O-деалкилирование 140, 142
дегидрогеназа 49
депрессоры 60
диоксиновый эквивалент 114
диссоциативная рекомбинация 151

Е

Единая государственная система экологического мониторинга 252

Ж

жесткость воды 187
жидкостная хроматография 267, 272

З

заболачивание почв 221, 222
закон минимума Либиха 8
засоление почв 221, 222
«зеленая химия» 302
земная кора 10, 193
зона оптимума 8
зооциды 226

И

ИК-спектроскопия 283
инсектициды 226
инфракрасная спектрометрия 279
инфракрасная спектроскопия 283, 284
ионизация 150
ионная хроматография 276
ионный обмен 318
ионообменная хроматография 276
ионосфера 146

К

кайромоны 60
квантовый выход 133
кларк 11
кларк элемента 11, 194
коагуляция и флокуляция 318
колоночная хроматография 272

колориметрический метод 284
конгенеры 118
коэффициент безотходности производства 329
кривая Ферсмана 11
круговорот воды 31
ксенобиотики 50, 74
кулонометрия 293

Л

лимациды 226
линейные полимеры с углеродной цепью 98
линейчатые спектры 279
«Линия жизни» 16
литофильные элементы 194
люминесцентные методы анализа 287, 288
люминесцентный (флуориметрический) анализ 283

М

магнитная обработка 319
мантия 193
масс-спектрометрический детектор 271
масс-спектрометрия 279, 288
межмолекулярная физическая дезактивация 132
мезопауза 146
мезосфера 145, 146
метилкобаламин 82
метилтрансфераза 49
микотоксины 64
микробиологическая очистка 319
микроцистины 59
мимезия 66
миметизм 66
мимикрия 66
молекулярный абсорбционный анализ 283
молекулярный спектральный анализ 278, 283
монооксидаза 49
Мохо, граница 192

Н

нейромедиатор 43
нейротрансмиттер 44
нейтрализация 316
нематоциды 226
нереистоксин 65
нитроредуктаза 52
норадреналин 43

О

область диссипации 146
одмхнионы 61
озоновый защитный слой 146
окисление 317
N-окисление 142
окислительное деаминирование 142
опустынивание 221

П

первичные токсические эффекты 46
пероксидные радикалы 127
персистентное вещество 35
пиноцитоз 41
пламенная фотометрия 282
плоскостные хроматографические
методы 272
поликонденсационные материалы 100
полифосфаты 103
поллютант 68
полное биохимическое потребление
кислорода 189
полярография 294
пороговый уровень 39
потенциометрия 293
праймеры 61
пробоотбор 256
пробоподготовка 256
производители 36

Р

распределение химических элементов
11, 21, 234
расщепление С-С-связи 142

реакции ионов в атмосфере 151
релизеры 61

С

сверхкритическое состояние 260
С-гидроксиглирование 50
сжигание 317
сидерофильные элементы 195
синапс 42
синглетный кислород 127
синтетические каучуки 100
синтетические красители 101
синтетические пигменты 101
синтетические смолы 100
скрининг 301
сорбция 317
спектроскопия 255
спектроскопия ядерного магнитного
резонанса 290
спектрофлуориметр 288
спектрофотометрический метод 279,
284
спектрофотометрия 283
стратопause 146
стратосфера 145
сульфоокисление 140, 142
супертоксиканты 109, 331

Т

тератогенное воздействие 46
термическая пламенная фотометрия
282
термосфера 145, 146
токсичные металлы 75
толерантность 238
тонкослойная хроматография 271
торибоны 61
трансфераза 41
тропопауза 146
тропосфера 145
тяжелые металлы 75

Ф

феромоны 61
фитотоксичность 238

флокуляция 318
флуоресценция 132
флуориметрический метод 279
формы миграции металлов 79
фосфотионатное окисление 140, 142
фотодиссоциация 150
фотоизомеризация 134
фотоколориметрия 283
фотометрия пламени 282
фотохимический смог 135
фульвокислоты 176
фунгициды 226

Х

халькофильные элементы 194
хемилюминесценция 287
хемомедиаторы 58
хеморецепторы 42
химическая ионизация 288
химическая очистка 316
химическая экотоксикология 34
хлоракне 114
хроматограмма 263
хроматография 255
хромато-масс-спектрометрия 299

Ц

цитотоксическое воздействие 46

Э

эвтрофикация 179
эвтрофикация водоемов 35

эквивалентные токсичные концентрации 121
экзометаболиты 58
экзосфера 146
экологическая магнификация 36
экология 3
экорегуляторы 58
экоотоксикант 35
экоцитоз 41
экстракция 317
электролиз и электродиализ 318
электронный удар 288
электрохимический детектор 271
электрохимия 255
эмиссионный спектральный анализ 278
эндометаболиты 58
энзим 42
эпагоны 61
эпоксидирование 51, 142
эрозия 221
эрозия почв 221
этофионы 61
эффект температурной инверсии 158

Я

ЯМР-спектроскопия 290

Содержание

| | |
|---|----|
| Предисловие | 3 |
| Введение | 5 |
| 1 Химические основы взаимодействий в биосфере | 7 |
| 1.1. Факторы окружающей среды и их воздействие на живые организмы | 7 |
| 1.2. Химический состав биосферы | 9 |
| 1.3. Биогеохимические циклы элементов | 23 |
| 1.3.1. Общая схема биогеохимических циклов | 23 |
| 1.3.2. Биогеохимические циклы основных компонентов биосферы | 25 |
| 1.4. Химический аспект антропогенного воздействия на окружающую среду | 32 |
| 1.5. Химические аспекты взаимодействия живых организмов с окружающей средой | 37 |
| 1.6. Принципы транспорта и превращения химических соединений в живых клетках | 40 |
| 1.6.1. Механизмы действия химических соединений на внутриклеточные процессы | 40 |
| 1.6.2. Воздействие химических соединений на живой организм с учетом биотрансформации | 46 |
| 1.6.3. Влияние структуры химических соединений на их биологическую активность | 53 |
| 1.7. Химические экорегуляторы | 58 |
| 2 Химические соединения антропогенного происхождения в окружающей среде и их воздействие на биосферу | 67 |
| 2.1. Загрязнение окружающей среды | 67 |
| 2.2. Кислотные дожди и проблема повышения кислотности вод как последствия нарушения биогеохимических циклов | 69 |
| 2.3. Наиболее опасные ксенобиотики в окружающей среде | 74 |
| 2.3.1. Общие закономерности поведения металлов в окружающей среде | 74 |
| 2.3.1.1. Ртуть в окружающей среде | 81 |
| 2.3.1.2. Свинец в окружающей среде | 84 |
| 2.3.1.3. Кадмий в окружающей среде | 86 |
| 2.3.1.4. Прочие металлы и металлоиды в окружающей среде | 87 |
| Соединения бериллия | 87 |
| Соединения ванадия | 88 |
| Соединения хрома | 88 |
| Соединения марганца | 88 |
| Соединения железа | 88 |
| Соединения кобальта | 89 |
| Соединения никеля | 89 |
| Соединения меди | 89 |
| Соединения цинка | 90 |
| Соединения мышьяка | 90 |
| Соединения селена | 91 |
| Соединения серебра | 91 |
| Соединения олова | 91 |
| Соединения сурьмы | 91 |
| Соединения таллия | 92 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 2.3.2. | Органические соединения антропогенного происхождения | 92 |
| 2.3.2.1. | Нефть и продукты ее переработки | 92 |
| 2.3.2.2. | Синтетические высокомолекулярные соединения | 98 |
| | <i>Линейные полимеры с углеродной цепью</i> | 98 |
| | <i>Поликонденсационные материалы</i> | 100 |
| | <i>Синтетические каучуки</i> | 100 |
| | <i>Синтетические смолы</i> | 100 |
| | <i>Полимеры с цепью —C—O— и —Si—O—</i> | 101 |
| 2.3.2.3. | Синтетические красители и пигменты | 101 |
| 2.3.2.4. | Синтетические детергенты | 103 |
| 2.3.2.5. | Синтетические органические вещества, применяемые в сельском хозяйстве | 104 |
| 2.3.2.6. | Органические вещества в пищевой промышленности | 107 |
| 2.3.2.7. | Высокотоксичные примеси и отходы производств | 108 |
| 2.4. | Превращения искусственных химических соединений в окружающей среде | 125 |
| 2.4.1. | Превращения неорганических токсикантов в окружающей среде | 125 |
| 2.4.2. | Превращения органических соединений в окружающей среде | 127 |
| 2.4.2.1. | Абиотические превращения органических соединений | 127 |
| 2.4.2.2. | Биотические превращения органических ксенобиотиков | 136 |
| 3 | Химия основных компонентов окружающей среды | 145 |
| 3.1. | Атмосфера | 145 |
| 3.1.1. | Строение и состав атмосферы | 145 |
| | <i>Роль различных компонентов атмосферы</i> | 148 |
| 3.1.2. | Химические процессы в атмосфере | 150 |
| 3.1.3. | Загрязнение атмосферы | 156 |
| 3.1.4. | Радиационное загрязнение атмосферы | 165 |
| 3.2. | Гидросфера | 168 |
| 3.2.1. | Структура и свойства воды | 168 |
| 3.2.2. | Состав и классификация природных вод | 170 |
| 3.2.3. | Основные загрязнители гидросферы | 179 |
| 3.2.4. | Основные показатели качества воды | 182 |
| 3.3. | Литосфера | 192 |
| 3.3.1. | Состав и строение литосферы | 192 |
| 3.3.2. | Круговорот вещества и энергии в литосфере | 197 |
| 3.3.3. | Процесс выветривания | 199 |
| 3.3.4. | Почвы. Химический состав, свойства | 202 |
| 3.3.5. | Техногенное воздействие на литосферу | 216 |
| 3.3.5.1. | Литосфера как объект природопользования | 216 |
| 3.3.5.2. | Загрязнение литосферы бытовыми и промышленными отходами | 218 |
| 3.3.5.3. | Антропогенное воздействие на почву | 220 |
| 3.3.5.4. | Химическое и радиационное загрязнение почв | 223 |
| 3.3.5.5. | Нормирование содержания вредных веществ в почве | 243 |
| 3.4. | Химическое взаимодействие между природными средами | 245 |

4 Методы контроля состояния и защиты окружающей среды 247

4.1. Мониторинг и оценка состояния окружающей среды 247

4.1.1. Определение экологического мониторинга 247

4.1.2. Классификация типов экологического мониторинга 250

4.1.3. Разработка программ мониторинга 253

4.1.4. Методы химического экологического мониторинга 254

4.1.4.1. Роль пробоотбора и пробоподготовки в анализе объектов окружающей среды 256

Особенности отбора проб воды 256

Особенности пробоотбора для твердых форм 257

Особенности отбора проб воздуха 258

4.1.4.2. Хроматографические методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды 261

4.1.4.3. Спектральные методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды 278

4.1.4.4. Электрохимические методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды 292

4.1.4.5. Гибридные методы в аналитическом контроле состояния окружающей среды 298

4.1.4.6. Тест-методы анализа состояния окружающей среды 300

4.2. Методы защиты окружающей среды 302

4.2.1. Защита от выбросов в атмосферу 302

Очистка выбросов от механических примесей (пыль и капли жидкости) 305

Очистка выбросов от газовых загрязнений 306

4.2.2. Методы очистки сточных вод 309

4.2.3. Защита литосферы и утилизация отходов 319

4.2.4. Современные подходы к охране окружающей среды и «зеленая химия» 327

Приложение 1 332

Приложение 2 334

Государственный экологический мониторинг 334

Приложение 3 338

Нормирование качества окружающей среды 338

Список использованной и рекомендуемой литературы 341

Предметный указатель 344

Минимальные системные требования определяются соответствующими требованиями программ Adobe Reader версии не ниже 11-й либо Adobe Digital Editions версии не ниже 4.5 для платформ Windows, Mac OS, Android и iOS; экран 10"

Учебное электронное издание

Серия: «Учебник для высшей школы»

Орлов Владимир Юрьевич
Котов Александр Дмитриевич
Русаков Александр Ильич
Волкова Ирина Владимировна

ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИИ


Учебное пособие

Ведущий редактор *Ю. А. Серова*
Художественный редактор *В. А. Прокудин*
Технический редактор *Т. Ю. Федорова*
Корректор *И. Н. Панкова*
Компьютерная верстка: *О. Г. Лапка*

Подписано к использованию 13.07.18.

Формат 145×225 мм

Издательство «Лаборатория знаний»
125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3
Телефон: (499) 157-5272
e-mail: info@pilotLZ.ru, <http://www.pilotLZ.ru>



Так как в основе жизненных процессов и изменений химического состава биосферы лежат химические реакции, для описания, прогнозирования и управления динамическим равновесием в биосфере необходимо знание механизмов взаимодействия между отдельными подсистемами. Эта область экологии оформилась в отдельную научную дисциплину – химическую экологию, которой посвящено данное учебное пособие. В нем авторы постарались связать химические взаимодействия организмов и среды их обитания в аспекте воздействия на биологические особенности живых систем, с учетом влияния антропогенных загрязнителей и продуктов их превращения в окружающей среде.