

Н.А. Черных  
Ю.И. Баева

# ХИМИЯ БИОСФЕРЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ

Часть 2

ТОКСИКАНТЫ В БИОСФЕРЕ:  
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ  
РАСПРОСТРАНЕНИЯ



Москва  
Российский университет дружбы народов  
2020

В двух  
частях

Н.А. Черных, Ю.И. Баева

# **ХИМИЯ БИОСФЕРЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ**

*Учебное пособие*

**В двух частях**

**Часть 2**

**ТОКСИКАНТЫ В БИОСФЕРЕ:  
ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ**

**Москва**

**Российский университет дружбы народов  
2020**

УДК 54:504.7:502.3(075.8)  
ББК 24:28.080.3.20.18  
Ч-49

Утверждено  
РИС Ученого совета  
Российского университета  
дружбы народов

**Рецензенты:**

доктор химических наук, профессор *С.Г. Левина*;  
доктор биологических наук, профессор *С.В. Горюнова*

**Черных, Н. А.**

**Ч-49** Химия биосферы и экологическая безопасность: учебное пособие: в 2 ч. / Н. А. Черных, Ю. И. Баева. – Москва: РУДН, 2020. – ISBN 978-5-209-09368-8

Ч. 2: Токсиканты в биосфере: общая характеристика и закономерности распространения. – 2020. – 304 с.: ил. ISBN 978-5-209-09370-1 (ч. 2)

Во второй части учебного пособия обобщены данные по изучению свойств и закономерностей распространения в окружающей среде токсических веществ, а также механизмов их воздействия на живые организмы. Проведена оценка естественных и техногенных уровней содержания тяжелых металлов и радионуклидов в компонентах биосферы, а также определен вклад различных источников в суммарное загрязнение. При этом значительное внимание уделено изучению миграции и трансформации соединений данных элементов в почвах и сопредельных с почвами средах – природных водах, атмосфере и растительном покрове. Широко представлены экологические аспекты нефтяного загрязнения экосистем, а также загрязнения компонентов биосферы стойкими органическими соединениями. Затронуты вопросы влияния микотоксинов и нитрозаминов на здоровье человека.

Пособие предназначено для студентов и преподавателей биологических, экологических и сельскохозяйственных специальностей вузов, а также специалистов в области охраны природной среды.

УДК 54:504.7:502.3(075.8)  
ББК 24:28.080.3.20.18

ISBN 978-5-209-09370-1 (ч. 2)  
ISBN 978-5-209-09368-8

© Черных Н.А., Баева Ю.И., 2020  
© Российский университет дружбы народов, 2020

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>ВВЕДЕНИЕ</b>	6
<b>ГЛАВА 1. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ЭКОСИСТЕМАХ</b>	8
1.1. Характеристика наиболее распространенных в окружающей среде тяжелых металлов	10
1.1.1. Цинк – Zn ( <i>Zincum</i> )	10
1.1.2. Кадмий – Cd ( <i>Cadmium</i> )	15
1.1.3. Ртуть – Hg ( <i>Hydrargyrum</i> )	19
1.1.4. Свинец – Pb ( <i>Plumbum</i> )	24
1.1.5. Медь – Cu ( <i>Cuprum</i> )	28
1.1.6. Хром – Cr ( <i>Chromium</i> )	33
1.1.7. Молибден – Mo ( <i>Molybdaenum</i> )	37
1.1.8. Кобальт – Co ( <i>Cobaltum</i> )	41
1.1.9. Никель – Ni ( <i>Niccolum</i> )	44
1.1.10. Ванадий – V ( <i>Vanadium</i> )	48
1.1.11. Вольфрам – W ( <i>Wolframium</i> )	52
1.1.12. Марганец – Mn ( <i>Manganum</i> )	55
1.2. Миграционная способность тяжелых металлов в почвах и сопредельных средах	61
1.2.1. Миграция металлов в почвах	64
1.2.2. Формы нахождения металлов в почвах	73
1.3. Загрязнение биосферы тяжелыми металлами	75
1.4. Накопление и распределение тяжелых металлов в растительных организмах	85
1.4.1. Уровни содержания металлов в различных видах растений	87
1.4.2. Закономерности распределения металлов в растительных организмах	92
Контрольные вопросы	101
Список литературы к главе 1	102
<b>ГЛАВА 2. РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ЭКОСИСТЕМ</b>	108
2.1. Основные понятия ядерной физики	109
2.2. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом	113
2.3. Краткая характеристика ряда наиболее распространенных радионуклидов	119
2.3.1. Водород – H ( <i>Hydrogenium</i> )	119
2.3.2. Калий – K ( <i>Kalium</i> )	120
2.3.3. Цезий – Cs ( <i>Caesium</i> )	121
2.3.4. Кальций – Ca ( <i>Calcium</i> )	122

2.3.5. Стронций – Sr ( <i>Strontium</i> )	123
2.3.6. Радий – Ra ( <i>Radium</i> )	125
2.3.7. Иттрий – Y ( <i>Yttrium</i> )	126
2.3.8. Актиний – Ac ( <i>Actinium</i> )	127
2.3.9. Церий – Ce ( <i>Cerium</i> )	129
2.3.10. Торий – Th ( <i>Thorium</i> )	130
2.3.11. Уран – U ( <i>Uranium</i> )	131
2.3.12. Плутоний – Pu ( <i>Plutonium</i> )	133
2.3.13. Железо – Fe ( <i>Ferrum</i> )	134
2.3.14. Рутений – Ru ( <i>Ruthenium</i> )	136
2.3.15. Кобальт – Co ( <i>Cobaltum</i> )	137
2.3.16. Углерод – C ( <i>Carboneum</i> )	138
2.3.17. Свинец – Pb ( <i>Plumbum</i> )	139
2.3.18. Азот – N ( <i>Nitrogenium</i> )	140
2.3.19. Фосфор – P ( <i>Phosphorus</i> )	141
2.3.20. Мышьяк – As ( <i>Arsenicum</i> )	142
2.3.21. Кислород – O ( <i>Oxygenium</i> )	143
2.3.22. Полоний – Po ( <i>Polonium</i> )	144
2.3.23. Хлор – Cl ( <i>Chlorum</i> )	145
2.3.24. Йод – I ( <i>Jodum</i> )	146
2.3.25. Радон – Rn ( <i>Radon</i> )	147
2.4. Радиационный фон	148
2.5. Естественные радионуклиды в экосистемах	151
2.5.1. Естественная радиоактивность атмосферы	152
2.5.2. Уровни содержания в горных породах и почвах	154
2.5.3. Накопление растениями	162
2.5.4. Содержание и формы нахождения в природных водах	163
2.6. Искусственные радионуклиды в экосистемах	167
2.6.1. Радионуклиды в атмосфере	167
2.6.2. Аккумуляция в почвах и растительном покрове	169
2.6.3. Накопление и закономерности распределения в водных экосистемах	176
2.7. Источники загрязнения природных сред естественными и искусственными радионуклидами	179
2.7.1. Загрязнение естественными радионуклидами	179
2.7.2. Загрязнение искусственными радионуклидами	186
2.8. Радиационная обстановка на территории Российской Федерации	192
Контрольные вопросы	197
Список литературы к главе 2	198

<b>ГЛАВА 3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ</b>	202
3.1. Состав и свойства сырой нефти	203
3.2. Источники поступления нефти и нефтепродуктов в окружающую среду	208
3.3. Экологические последствия нефтяного загрязнения	211
3.4. Изменение состояния водных экосистем	214
3.5. Деградация почвенного покрова	218
3.5.1. <i>Механические и физико-химические факторы воздействия на целостность почвенного покрова</i>	218
3.5.2. <i>Трансформация нефти и нефтепродуктов в почвах</i>	220
3.6. Жизнедеятельность организмов в условиях нефтяного загрязнения	227
Контрольные вопросы	233
Список литературы к главе 3	233
 <b>ГЛАВА 4. ТОКСИЧНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ</b>	236
4.1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ) 2001 года	241
4.2. Пестициды	245
4.2.1. <i>Классификация пестицидов</i>	246
4.2.2. <i>Краткая характеристика пестицидов – стойких органических загрязнителей</i>	247
4.3. Диоксины	259
4.4. Полихлорированные бифенилы	265
4.5. Полиароматические углеводороды	272
4.6. Микотоксины	277
4.7. Нитрозамины	288
Контрольные вопросы	290
Список литературы к главе 4	292
 <b>ОПИСАНИЕ И ПРОГРАММА КУРСА «ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»</b>	297

## ВВЕДЕНИЕ

Лик планеты – биосфера – химически резко меняется человеком сознательно, и главным образом бессознательно.

Меняется человеком физически и химически воздушная оболочка суши, все ее природные воды. ... Сознание человечества становится той «силой», тем фактором, который мы должны принимать во внимание, когда изучаем великий природный процесс.

*В.И. Вернадский*

В настоящее время масштабы и уровни загрязнения компонентов биосферы весьма высоки. В окружающей среде циркулирует огромное количество высокотоксичных ксенобиотиков техногенного происхождения. Из органических соединений это, прежде всего, хлор- и фосфорсодержащие пестициды, полихлорированные диоксины, дибензофураны и бифенилы, полиароматические углеводороды, нитрозамины и др., а из неорганических – тяжелые металлы и радионуклиды. В биогеохимическом круговороте многих токсичных для человека веществ антропогенные факторы сопоставимы с природными, а порой и превосходят их. Усиливающееся с каждым годом промышленное и сельскохозяйственное использование природных ресурсов вызвало существенные изменения циклов большинства химических элементов – изменились направления и темпы миграции данных элементов, переместились зоны их выноса и накопления. Для металлов в природной среде в принципе не существует механизмов самоочищения – они лишь перемещаются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов и оставляя негативные последствия этого взаимодействия. При этом необходимо отметить, что многие элементы в зависимости от концентрации могут оказывать либо положительное, либо отрицательное воздействие на живые организмы. Например, понятия «микроэлементы» и «тяжелые металлы» часто относятся к одним и тем же элементам, но используются в разных значениях. Термин «микроэлементы» характеризует концентрацию элементов в природных средах и

применяется при фоновых уровнях содержания. Термин «тяжелый металл» принято использовать в тех случаях, когда речь идет об опасных уровнях концентрации металлов, то есть при загрязнении.

В связи с развитием атомной промышленности, испытаниями ядерного оружия и радиационными авариями значительная часть территории нашей планеты в различной степени загрязнена радионуклидами. Выпадающие в результате локальных эмиссий или глобальных переносов радионуклиды, пройдя ряд физико-химических трансформаций, становятся неотъемлемой техногенной составляющей практически всех элементов ландшафтов. Каждый антропогенный источник при этом характеризуется своим спектром радиоактивных элементов; одни и те же радионуклиды в зависимости от геохимических условий ведут себя по-разному в соответствии с имеющимися, свойственными только определенным ландшафтам закономерностями миграции и аккумуляции. Все это усложняет оценку их воздействия на экосистемы, часто приводя к невозможности создания прогностических моделей.

Серьезной экологической проблемой в настоящее время стала добыча, переработка и транспортировка нефти и природного газа. Опасность загрязнения нефтью в значительной степени обусловлена канцерогенным действием на живые организмы полициклических ароматических углеводородов (ПАУ), входящих в ее состав. Разливы нефти уничтожают практически все живое, о чем свидетельствуют высохшие леса, приуроченные к местам скопления нефти. В результате аварийных потерь нефти и нефтепродуктов происходит загрязнение почвенного покрова и водоемов на больших территориях. Так, при разливах нефть проникает в глубокие слои почвы вплоть до грунтовых вод, что приводит к резкому ухудшению свойств почв, вплоть до полной деградации. При высокой степени загрязнения земли полностью теряют свою продуктивность. Несмотря на многочисленные научные исследования, воздействия нефти и нефтепродуктов на экосистемы изучены слабо, особенно вопросы отдаленных последствий.





телей биосферы. Поэтому выяснение закономерностей, определяющих содержание и миграцию тяжелых металлов в биосфере, занимает одно из важнейших мест в комплексе задач по охране природы. При этом большое значение отводится изучению их естественного распределения в отдельных компонентах биогеоценозов, что необходимо для установления «нулевой точки отсчета» при осуществлении программы мониторинга окружающей среды с целью оценки вклада антропогенных источников поступления ТМ в общий круговорот металлов.

В табл. 1.1 приводятся данные, иллюстрирующие распределение запасов тяжелых металлов в биосфере на современном этапе.

*Таблица 1.1*

**Распределение масс тяжелых металлов в биосфере,  $1 \cdot 10^9$  т [15]**

<b>Металл</b>	<b>В «гранитном» слое литосферы</b>	<b>В осадочной толще</b>	<b>В Мировом океане</b>	<b>В живом веществе</b>	<b>В органическом веществе педосферы</b>
Fe	295 200 000	79 920 000	5,66	0,625	0,700
Mn	5 740 000	1 608 000	1,51	0,600	0,672
V	623 200	312 000	2,61	0,0038	0,0042
Cr	278 800	240 000	0,28	0,0044	0,0050
Zn	418 200	192 000	7,05	0,125	0,140
Cu	180 400	136 800	1,27	0,025	0,028
Pb	131 200	40 000	0,05	0,006	0,007
Ni	213 320	228 000	0,69	0,005	0,006
Co	59 860	48 000	0,04	0,002	0,003
Mo	10 660	4 800	13,70	0,0015	0,0017
Cd	1 312	720	-	0,000 013	0,000 014
Ag	374	240	0,14	0,000 075	0,000 084
Hg	265	960	0,21	0,000 031	0,000 034

В настоящее время существует множество подходов к отнесению химических элементов к тяжелым металлам. Термин «тяжелые металлы» обычно отождествляется с представлением об их высокой токсичности.

В одних определениях к тяжелым металлам относят металлы с атомной массой более 40 атомных единиц, в других – более 50. Некоторые исследователи тяжелыми металлами считают все известные металлы, за исключением щелочных и щелочноземельных. Помимо высокой атомной массы, признаком, который позво-

ляют относить металлы к тяжелым, является их плотность. В этом случае значения плотности также разнятся – по одним данным это металлы с плотностью более  $4,5 \text{ г/см}^3$  или  $5 \text{ г/см}^3$ , по другим – более  $8 \text{ г/см}^3$  [31, 46, 47, 49, 55 и др.].

Термин «тяжелые металлы» является собирательным и не имеет научной точности. При этом он близок к понятию «микроэлементы». Не все тяжелые металлы токсичны, так как в эту группу входят элементы (медь, цинк, кобальт, марганец и др.), называемые микроэлементами и имеющие большое значение для живых организмов. «Микроэлементы» и «тяжелые металлы» – это понятия, которые относятся к одним и тем же элементам, но основаны на разных уровнях их содержания в объектах окружающей среды. Так, термин «тяжелые металлы» корректно использовать, когда речь идет об опасных для живых организмов концентрациях элементов, а термин «микроэлементы» – когда они присутствуют в природных средах и организмах в малых количествах.

В настоящее время в нашей стране действует ГОСТ 17.4.1.02-83, в соответствии с которым химические вещества, в том числе и металлы, по степени токсического действия на окружающую среду подразделены на три класса:

- 1) высоко опасные вещества – As, Cd, Hg, Pb, Se, Zn, F;
- 2) умеренно опасные вещества – B, Co, Ni, Mo, Cu, Sb, Cr;
- 3) малоопасные вещества – Ba, V, W, Mn, Sr.

Ниже приведена характеристика тяжелых металлов, относящихся к данным классам опасности [55].

## **1.1. Характеристика наиболее распространенных в окружающей среде тяжелых металлов**

### ***1.1.1. Цинк – Zn (Zincum)***

**Химические свойства.** Цинк – элемент 12-й группы 4-го периода периодической системы химических элементов (по устаревшей классификации – первый элемент в триаде (Zn, Cd, Hg) побочной подгруппы II группы) с атомной массой 65,37. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $3d^{10}4s^2$ .

Цинк – серебристо-белый металл с плотностью  $7,13 \text{ г/см}^3$ , имеет хорошую электро- и теплопроводность. Элемент не обладает множественной валентностью, мягче и имеет более низкую температуру плавления по сравнению с медью ( $419,5 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Однако цинк имеет сходство с медью по способности образовывать ком-

плексы, особенно с аммиаком, аминами, ионами галоидов и цианидами. По характеру химического взаимодействия с лигандами цинк занимает промежуточное положение между жесткими и мягкими акцепторами – он образует комплексы как с жесткими (кислородные доноры) основаниями, так и с мягкими (серные доноры). Это находит выражение в том, что цинк в природе присутствует в виде сульфидных и карбонатных руд.

В соединениях цинк проявляет степень окисления +2.

**Использование.** Мировые идентифицированные запасы цинка на Земле составляют около 1900 млн т, резервы (идентифицированные и доступные для добычи) – примерно 250 млн т. Крупнейшие запасы цинка находятся в Австралии (22,4% от общего количества) и Китае (17,2%). Прогнозные ресурсы цинка в России составляют 62 млн т, или чуть более 3% мировых запасов.

Хотя использование цинка в металлургической промышленности имеет, по меньшей мере, тысячелетнюю историю, цинк (описываемый как фальшивое серебро) известен уже 2000 лет. В настоящее время цинк добывают и производят более чем в 30 странах. В ежегодном мировом потреблении металлов цинк занимает четвертое место после стали, алюминия и меди.

Цинк используют в производстве сплавов – латуни (сплав с медью) и нейзильбера (с медью и никелем) – применяют как конструкционный материал в машиностроении, из него изготавливают электроды для электрохимических источников тока. Цинком покрывают стальные и чугунные изделия для защиты их от коррозии. Оксид цинка применяют в производстве красок (цинковых белил) и как полупроводниковый материал. Хлорид цинка используют как компонент флюсов при пайке металлов, им пропитывают древесину для предохранения от гниения.

**Содержание в литосфере.** Кларк цинка в литосфере колеблется от 0,004 до 0,008%. Цинк – относительно мало распространенный элемент, однако он имеет длительную историю использования, что связано со способностью образовывать месторождения и легкостью извлечения из руд. В природе цинк встречается в виде таких минералов, как *цинковая обманка* (*сфалерит*  $\text{ZnS}$ ), *вюртцит* ( $\text{ZnS}$ ), *цинкит* ( $\text{ZnO}$ ), *смитсонит* или *цинковый шпат* ( $\text{ZnCO}_3$ ), *каламин* ( $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot \text{ZnCO}_3$ ), *ганит* ( $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$ ). Но значительная доля элемента представлена в виде изоморфных примесей в слюдах, амфиболах, роговых обманках и других минералах. Наибольшее промышленное значение имеют карбонатные и сульфидные

руды цинка. Основная руда,  $ZnS$ , встречается, как правило, совместно со свинцовыми рудами.

Содержание элемента в горных породах изменяется в широких пределах: в ультраосновных – 50-120 мг/кг, в основных – 104-220 мг/кг, в средних и кислых – 30-140 мг/кг, в осадочных – 57-125 мг/кг [49].

**Цинк в природных водах.** Содержание растворенного цинка в незагрязненных пресноводных системах колеблется от 0,5 до 15 мкг/л. Более высокие уровни содержания отмечаются в водных системах промышленных территорий. В прибрежных участках моря концентрация цинка изменяется от 0,4 до 5 мкг/л. При этом повышенные количества обычно отмечаются на глубинах более 1 км вследствие осаждения разлагающегося планктона. Содержание цинка в атмосферных осадках различных регионов мира в среднем колеблется в пределах 1-370 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-610 мкг/л, в грунтовых водах – 5-49 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 7-1600 мг/кг [46; 60; 82; 91]. При этом предельно допустимая концентрация цинка в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 50 мкг/дм<sup>3</sup>, для пресных вод – 10 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

**Цинк в почвах.** По данным А.П. Виноградова [7], среднее содержание цинка в почвах составляет  $5 \cdot 10^{-3}\%$ , при этом колебания в незагрязненных почвах весьма значительны – табл. 1.2 и 1.3.

Таблица 1.2

**Валовое содержание цинка в поверхностном слое почв различных регионов мира, мг/кг [49; 56]**

Почвы	Среднее содержание Zn	Пределы колебаний
Дерново-подзолистые почвы	35,0	-
Серые лесные почвы	60,5	-
Черноземы мощные	79,4	-
Темно-каштановые почвы	96,9	-
Красноземы на коре выветривания магматических пород	66	57 – 74
Красноземы на зебровидной глине	68	62 – 72
Желтоземы на глинистых сланцах	47	41 – 54
Желтоземы на элювии галечников и карбонатных пород	52	30 – 74
Желтоземно-подзолистые почвы	54	41 – 67
Дерново-карбонатные почвы	100	89 – 111

## Содержание цинка в пахотном слое почв России, мг/кг [11; 46]

Дерново- подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
5-62	20-63	29-63	42-52	7-62

Наибольшие средние уровни содержания цинка в почвах установлены для ряда аллювиальных почв, солончаков и каштановых почв, наименьшие – для светлых минеральных почв. Суглинистые почвы значительно богаче цинком, чем песчаные и супесчаные.

Распределение цинка по профилю почв, как правило, достаточно равномерное. Различные колебания обусловлены содержанием в почвенных горизонтах органического вещества, глинистой фракции, карбонатов и т. д.

К факторам, увеличивающим содержание цинка в почве, относятся: высокое содержание минералов тяжелой фракции и глинистых минералов, тяжелый механический состав, богатство коллоидами, наличие органического вещества.

Распределение цинка по почвенному профилю определяется типом почвы. Профиль чернозема характеризуется относительно равномерным распределением элемента по горизонтам. В подзолистых и серых лесных почвах отмечен вынос Zn из элювиального горизонта и накопление его в иллювиальной толще. Многочисленные исследования свидетельствуют о биогенном характере накопления цинка в почвах, однако возможности такого накопления неодинаковы для различных почв. В хорошо гумусированной, незатронутой элювиальным процессом почве цинк аккумулируется в большей степени, чем в слабо гумусированной и подвергающейся оподзоливанию, лессивированию, осолодению и другим процессам.

Элювиальный процесс вызывает перемещение тонкодисперсных частиц, содержащих цинк, вниз по профилю, способствуя обогащению иллювиального горизонта. Чем ярче выражен подзолистый процесс, тем больше разница в содержании цинка между горизонтами подзолистых почв. Аналогично происходит перемещение элемента при формировании осолоделых и солонцеватых почв. В почвах полугидроморфного и гидроморфного рядов закономерности распределения усложняются процессами гидрогенной аккумуляции цинка из почвенно-грунтовых вод. В подзолисто-

глеевых почвах повышенное содержание Zn приурочено к глеевым горизонтам, в солончаках – к солевым.

Существует два различных механизма адсорбции цинка: один – в кислой среде – связан с катионным обменом, а другой – в щелочной среде – рассматривается как хемосорбция и в значительной степени обусловлен количеством органических лигандов.

Цинк ассоциируется в почвах главным образом с гидрооксидами Fe и Al и с глинистыми минералами. Наибольшая селективность адсорбции Zn обнаружена у оксидов Fe, галлуазита, аллофана и имоголита, а наименьшая – у монтмориллонита. Кроме того, цинк может входить в кристаллическую решетку некоторых глинистых минералов (например, монтмориллонита).

Наиболее важными факторами, контролирующими растворимость Zn в почвах, являются содержание глинистых минералов, гидрооксидов Fe и Al и величина pH, тогда как образование органических комплексов и осаждение Zn в виде гидрооксидов, карбонатов и сульфидов имеют меньшее значение.

Цинк наиболее подвижен и биологически доступен в кислых легких минеральных почвах. Растворимость и доступность цинка имеют отрицательную корреляцию со степенью насыщенности кальцием и с содержанием фосфора. Эти соотношения могут отражать как влияние адсорбции и осаждения, так и взаимодействие между этими элементами. Кроме того, в области высоких значений pH необходимо учитывать влияние на растворимость и доступность Zn образование растворимых Zn-органических комплексов и комплексных анионных форм Zn.

**Цинк в биологических объектах.** Содержание цинка в растительных и животных тканях колеблется в пределах  $n \cdot 10^{-4}$  –  $n \cdot 10^{-2}\%$ . Цинк жизненно необходим для живых организмов. Данный химический элемент играет важную роль в биосинтезе нуклеиновых кислот, РНК- и ДНК-полимеразы. При участии цинка осуществляются процессы восстановления тканей у млекопитающих животных, гормональный метаболизм, иммунная реакция, стабилизация рибосом и мембран клеток. В настоящее время идентифицировано более 20 металлоферментов цинка, таких как дегидрогеназы, протеиназы, пептидазы и фосфогидролазы. Доказано влияние Zn на проницаемость мембран, а также стабилизирующее действие на клеточные компоненты и системы микроорганизмов.

Основные функции цинка в растениях связаны с метаболизмом углеводов, протеинов и фосфора. Цинк повышает интенсивность фотосинтеза, способствует поддержанию концентрации ростовых веществ – ауксинов в активной форме.

### **1.1.2. Кадмий – Cd (Cadmium)**

**Химические свойства.** Кадмий – элемент 12-й группы 5-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – второй элемент в триаде (Zn, Cd, Hg) побочной подгруппы II группы) с атомной массой 112,4. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $4d^{10}5s^2$ .

Кадмий – серебристо-белый, со слабым голубоватым оттенком, ковкий металл. Температура плавления составляет 321 °С; плотность – 8,65 г/см<sup>3</sup>. По сравнению с другими элементами побочной подгруппы – цинком и ртутью – имеет промежуточные свойства. Для него характерны умеренная ковалентная составляющая в химических связях и высокое сродство к SH-группам. Это приводит к большой растворимости в жирах, аккумуляции в живом веществе и токсичности его соединений.

По химическим свойствам кадмий – аналог цинка и отличается от ртути как по свойствам свободной, элементарной формы, так и по свойствам своих соединений.  $Cd(OH)_2$  более основной, чем  $Zn(OH)_2$ , в то время как  $Hg(OH)_2$  – крайне слабое основание. Галогениды цинка и кадмия имеют преимущественно ионную природу, в то время как  $HgCl_2$  – ковалентное соединение, почти не диссоциирующее в водном растворе. Комплексы  $Hg^{2+}$  в целом на несколько порядков устойчивее комплексов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ .

**Использование.** Мировые запасы кадмия оцениваются геологической службой США в размере 560 тыс. т. Самые большие запасы имеются в Китае, Австралии, Перу, Мексике и России. Вместе они составляют около 300 тыс. т. В настоящее время кадмий и его соединения применяют в разнообразных промышленных изделиях и процессах:

- гальванические покрытия;
- красители;
- стабилизаторы пластмасс;
- электрические аккумуляторы;
- кадмиевые покрытия кинескопов, флуоресцентных ламп, рентгеновских экранов и т.п.;
- кадмиевые сплавы в кадмиево-серебряных припоях и др.



**Содержание в литосфере.** Содержание кадмия в литосфере колеблется около  $n \cdot 10^{-6} - n \cdot 10^{-5} \%$ . Устойчивое состояние элемента в природной среде  $\text{Cd}^{2+}$ . Кадмий относится к редким, рассеянным элементам: он содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка. Известно всего шесть кадмиевых минералов. Весьма редкими минералами кадмия являются *гринобит*  $\text{CdS}$  (77,8 % Cd), *хоулит* (то же), *отавит*  $\text{CdCO}_3$ , *монтепонит*  $\text{CdO}$  (87,5 % Cd), *кадмоселит*  $\text{CdSe}$  (47 % Cd), *ксантохроит*  $\text{CdS}(\text{H}_2\text{O})_x$  (77,2 % Cd). Геохимия кадмия тесно связана с геохимией цинка, но кадмий имеет большее сродство к сере, чем цинк, и обнаруживает большую, чем цинк, подвижность в кислых средах. Кадмий, как правило, присутствует вместе с цинком в карбонатных и сульфидных рудах. Распространенность кадмия в магматических и осадочных породах не превышает 0,3 мг/кг. Данный элемент концентрируется в глинистых осадках и сланцах.

Основная масса кадмия рассеяна в большом числе минералов (более 50), преимущественно в сульфидах цинка, свинца, меди, железа, марганца и ртути. Максимальная концентрация отмечена в минералах цинка, и прежде всего в сфалерите (до 5 %). В большинстве же случаев содержание кадмия в сфалерите не превышает 0,4-0,6 %. В других сульфидах, например в станине, содержание кадмия – 0,003-0,2 %, в галените – 0,005-0,02 %, в халькопирите – 0,006-0,12 %; из этих сульфидов кадмий обычно не извлекается.

Кадмий не образует самостоятельных месторождений, а входит в состав руд месторождений других металлов. Относительно высоко содержание кадмия в рудах среднетемпературных свинцово-цинковых и частично медно-колчеданных месторождений.

**Кадмий в природных водах.** Уровень концентрации растворенного кадмия в незагрязненных пресных водах изменяется в среднем от 0,01 до 0,5 мкг/л, однако на загрязненных территориях может достигать 17 мкг/л. Содержание кадмия в атмосферных осадках различных регионов мира в среднем колеблется в пределах 0,02-18 мкг/л, в поверхностных водах – 0,11-10 мкг/л, в грунтовых водах – 0,05-10 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,03-12,5 мг/кг [46, 82 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация цинка в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 10 мкг/дм<sup>3</sup>, для пресных вод – 5 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

**Кадмий в почвах.** Среднее содержание кадмия в почвах мало отличается от его содержания в литосфере и составляет  $n \cdot 10^{-5}\%$  [7]. Уровни содержания данного элемента в различных типах почв представлены в табл. 1.4 и 1.5.

Основным фактором, определяющим содержание кадмия в почвах, является химический состав материнских пород. В почвах, развивающихся в условиях гумидного климата, миграция Cd вниз по профилю более вероятна, чем его накопление в поверхностном горизонте почв. Обогащение данным элементом верхних слоев часто свидетельствует об антропогенном загрязнении.

Таблица 1.4

**Содержание кадмия в поверхностном слое почв различных регионов мира, мг/кг [22; 52]**

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее
Подзолы и песчаные почвы	Польша	0,01-0,24	0,07
	Канада	0,10-1,80	0,43
Подзолистые и дерново-подзолистые почвы	СНГ	0,30-2,40	0,56
Лессовые и пылеватые почвы	Польша	0,18-0,25	0,20
Суглинистые и глинистые почвы	Польша	0,08-0,58	0,26
	Канада	0,12-1,61	0,64
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	–	0,25
	Великобритания	0,49-0,61	–
Флювисоли	Австрия	0,21-0,52	0,37
	Великобритания	0,41-2,00	1,10
	Болгария	–	0,42
Глейсоли	Польша	0,14-0,96	0,50
Рендзины	Польша	0,38-0,84	0,62
Бурые почвы	Австрия	0,22-0,49	0,33
Серые лесные почвы	СНГ	–	0,65
Черноземы	Польша	0,18-0,58	0,38
	Болгария	0,55-0,71	0,61
	СНГ	0,65-1,65	0,90

Таблица 1.5

**Содержание кадмия в пахотном слое почв России, мг/кг [11; 46]**

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
0,01-2,5	0,1-0,7	0,4-1,7	0,07-0,4	0,17-0,2

В настоящее время многочисленными исследованиями было установлено, что ведущим процессом в связывании Cd почвами является конкурирующая адсорбция на глинах. Именно адсорбция, а не осаждение контролирует концентрацию кадмия в почвенных растворах до тех пор, пока не будет превышена некоторая предельная величина pH. При  $\text{pH} > 7,5$  кадмий в почве перестает быть легкоподвижным, его подвижность начинает контролироваться растворимостью  $\text{CdCO}_3$  и, возможно,  $\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$ . Растворимость кадмия в значительной степени зависит от pH, однако важное значение имеет также природа сорбирующих поверхностей и органических лигандов. При этом энергия связи при адсорбции Cd больше у органического вещества, чем у присутствующих в почве глин. Вместе с тем, установлено, что оксиды Fe, аллофан и имоголит обладают наибольшей способностью к селективной адсорбции Cd.

В кислых почвах органическое вещество и полуторные оксиды могут в значительной степени контролировать растворимость кадмия, а в щелочных почвах при рассмотрении равновесий с участием Cd надо учитывать также осаждение соединений кадмия.

Кадмий наиболее подвижен в кислых почвах в интервале pH 4,5-5,5, тогда как в щелочных почвах он относительно неподвижен. Почвы имеют высокое сродство к кадмию при pH 6. В интервале pH 4-7,7 сорбционная емкость почв возрастает примерно втрое при увеличении pH на единицу.

**Кадмий в биологических объектах.** Среднее содержание кадмия в растительных и животных организмах составляет примерно  $n \cdot 10^{-6}\%$ .

Одним из важнейших свойств кадмия является его сильное сродство к сульфгидрильным группам ряда соединений. В многочисленных исследованиях отмечается повышенное содержание данного элемента в протеиновой фракции растений, что объясняется возможностью кадмия к образованию комплексов с металло-тионеинподобными протеинами. Кроме этого, у кадмия обнаружено также сродство к фосфатным группам.

Энзимы, нормальное действие которых зависело бы от Cd, в настоящее время неизвестны. Есть данные, свидетельствующие о том, что кадмий вызывает синтез цистеина и метионина в сое (цит. по [56]). Для Cd характерно накопление в печени и почках из-за сильного взаимодействия с цистеином с образованием металлоти-

онеина. Поскольку метаболизм кадмия тесно связан с метаболизмом цинка, металлотионеин связывает и переносит и кадмий и цинк. Кадмий способен замещать цинк во многих жизненно важных энзиматических реакциях, приводя к их разрыву или торможению.

Кадмий считается токсичным элементом, и основная причина его токсичности связана с нарушением энзиматической активности. Видимые симптомы, вызванные повышенным содержанием кадмия в растениях, – это задержка роста, повреждение корневой системы, хлороз листьев. Фитотоксичность Cd проявляется в тормозящем действии на фотосинтез, нарушении транспирации и фиксации CO<sub>2</sub>, изменении проницаемости клеточных мембран. Известно также, что кадмий повышает предрасположенность растений к грибковым заболеваниям.

Избыток кадмия нарушает метаболизм металлов, действие цинк-содержащих и других металлоферментов, что может вызвать перераспределение цинка и других металлов в организме.

Человек в течение жизни накапливает кадмий в почках – с 0 при рождении до 20 мг в пожилом возрасте (для некурящих) и до 40 мг для взрослого курящего человека.

Хроническое отравление кадмием разрушает печень и почки, приводя к сильнейшему нарушению их функции.

Особенно тяжелую форму кадмиевого отравления описали в Японии как болезнь “итай-итай” (японский эквивалент выражения “ох-ох”). Название болезни происходит от боли в спине и ногах, сопровождающей декальцификацию костей, которая способствует их ломкости.

### ***1.1.3. Ртуть – Hg (Hydrargyrum)***

***Химические свойства.*** Ртуть – элемент 12-й группы 6-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – третий элемент в триаде (Zn, Cd, Hg) побочной подгруппы II группы) с атомной массой 200,59. Ее атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки 5d<sup>10</sup>6s<sup>2</sup>.

Ртуть – самый легкоплавкий металл (температура плавления равна -38,9 °C), имеет серебристо-белую окраску, в обычных условиях – жидкость. Плотность ртути равна 13,55 г/см<sup>3</sup>

В химическом отношении ртуть малоактивна. Она не реагирует с хлороводородной и разбавленной серной кислотами и щелочами, окисляется азотной и концентрированной серной кисло-

тами, не образует гидрооксидов. При нагревании взаимодействует с неметаллами (кислородом, серой, галогенами). Ртуть способна растворять многие металлы (цинк, олово, медь, золото, натрий), образуя жидкие и твердые сплавы – амальгамы.

Одной из главных особенностей ионов ртути является способность к образованию комплексных соединений с координационными числами от 2 до 8. Связь *ртуть – лиганд* во всех комплексах является ковалентной. Наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, углерода, азота, фосфора, серы.

В окружающей среде ртуть встречается в виде  $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Hg}^{1+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ .

По токсикологическим свойствам соединения ртути делятся на следующие группы:

- элементарная ртуть;
- неорганические соединения;
- алкилртутные (метил- и этил-) соединения с короткой цепью и другие ртутьорганические соединения.

**Использование.** Мировые запасы ртути оцениваются примерно в  $5,9 \cdot 10^5$  т, мировое производство составляет около  $8,4 \cdot 10^3$  т/год.

Сочетание таких физико-химических свойств, как текучесть при комнатной температуре, однородное объемное расширение в широком интервале температур, высокое поверхностное натяжение и несмачиваемость стеклянных поверхностей, делают ртуть единственным веществом, пригодным для использования в измерительных приборах – термометрах, барометрах, манометрах. Низкая электросопротивляемость и высокая теплопроводность способствуют применению ртути в качестве электропроводника и холодильного теплоносителя. Парам ртути заполняют люминесцентные лампы. Оксид ртути (II)  $\text{HgO}$  используется для получения красок, которыми окрашивают днища морских судов (при этом они не обрастают водорослями). Ртуть широко применяется в составе пестицидов и фармацевтических препаратов. Амальгамы со многими металлами находят применение в металлургии и медицине, в частности в стоматологии. Из ртути изготавливают катоды для электрохимических производств (например, хлорно-щелочное). В настоящее время двумя основными областями применения ртути являются производство электрических приборов и электролитическое производство хлорной и каустической соды.

**Содержание в литосфере.** Массовая доля ртути в земной коре составляет  $n \cdot 10^{-6}$  –  $n \cdot 10^{-5}\%$ . Основная форма нахождения рту-

ти в природе – рассеянная, и только около 0,02 % её заключено в месторождениях. Изредка ртуть встречается в самородном состоянии, вкрапленная в горные породы, но главным образом она находится в природе в виде ярко-красного сульфида  $\text{HgS}$  или *киновари* (этот минерал применяется для изготовления красной краски). В природе известно около 20 минералов ртути, но главное промышленное значение имеет киноварь  $\text{HgS}$  (86,2 % Hg). Наиболее богатые ртутью руды содержат до 2,5 % ртути. Содержание элемента в различных типах изверженных пород близко между собой (около 100 мг/т). Из осадочных пород максимальные концентрации ртути установлены в глинистых сланцах (до 200 мг/т). Ртуть содержится в большинстве сульфидных минералов. Особенно высокие её содержания (до тысячных и сотых долей процента) устанавливаются в *блѣклых рудах* (в *иватците* до 17 % Hg), *антимонитах* (сурьмяный блеск  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ), *сфалеритах* ( $\text{ZnS}$ ) и *реальгарах* ( $\text{AsS}$ ). Известны крайне редкие селениды ртути – *тиманит* ( $\text{HgSe}$ ) и *онофрит* (смесь тиманита и сфалерита). Близость ионных радиусов двухвалентной ртути и кальция, одновалентной ртути и бария определяет их изоморфизм во флюоритах и баритах.

**Ртуть в природных водах.** Концентрация растворенной ртути в незагрязненных пресных водах колеблется в пределах 0,02-0,1 мкг/л, а в морских водах – от  $< 0,01$  до 0,03 мкг/л. Содержание ртути в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,01-1,8 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-6,0 мкг/л, в грунтовых водах – 0,01-0,9 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,01-6,0 мг/кг [46; 79]. Существенная часть ртути в природных водах является связанной и мигрирует со взвешенным твердым веществом. Об уровнях содержания метилртути в пресных водоемах данных немного. Хотя в незагрязненных водных системах ее содержание менее 0,2-1 нг/л, в биоте отмечаются относительно высокие содержания.

При этом предельно допустимая концентрация ртути в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 0,1 мкг/дм<sup>3</sup>, для пресных вод – 0,01 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

**Ртуть в почвах.** Содержание ртути в почвах фоновых территорий изменяется в широких пределах – от  $n \cdot 10^{-7}$  –  $n \cdot 10^{-4}\%$ . Уровень содержания данного элемента в почвах, как правило, выше, чем в почвообразующих породах. При этом осадочные породы характеризуются более высоким содержанием элемента по сравне-

нию с магматическими. В табл.1.6 и 1.7 приведены уровни содержания ртути в различных типах почв.

Повышенное содержание ртути характерно для пойменных почв незасоленного ряда (болотных, луговых, лугово-болотных), что обусловлено как достаточно высоким содержанием органического вещества, так и принадлежностью почв к супераквальным ландшафтам.

Таблица 1.6

**Содержание ртути в поверхностном слое почв  
различных регионов мира, мг/кг [49; 66; 73 и др.]**

Страна, почва	Пределы колебаний	Среднее
<b><i>Почвы Европы:</i></b>		
Швеция	0,004-0,992	0,06
Великобритания (садовые)	0,01-0,06	–
Нидерланды	0,01-0,09	–
Франция (коричневые)	–	0,04
Австрия	0,005-0,34	0,095
<b><i>Почвы России:</i></b>		
Дерново-подзолистые (Московская обл.)	0,04-0,75	–
Серые лесные (Тульская обл.)	0,10-0,80	–
Черноземы типичные (Курская обл.)	0,10-0,40	–
Черноземы выщелоченные (Северная Осетия)	0,08-0,30	–
Бурые горно-лесные (Северная Осетия)	0,15-0,47	–
<b><i>Почвы Японии</i></b>	0,086-0,333	0,214
<b><i>Почвы Африки</i></b>	–	0,023
<b><i>Почвы США:</i></b>		
Песчаные почвы	< 0,01-0,54	0,08
Легкие суглинистые почвы	0,01-0,60	0,07
Глинистые и суглинистые почвы	0,01-0,90	0,13
Почвы на гранитах и гнейсах	0,01-0,14	0,06
Почвы на известняках и известковых породах	0,01-0,50	0,08
Светлые почвы пустынь	0,02-0,32	0,06
Пылеватые почвы прерий	0,02-0,06	0,04
Черноземы и темные почвы прерий	0,02-0,53	0,10
Органические легкие почвы	0,01-4,60	0,28

Таблица 1.7

**Содержание ртути в пахотном слое почв России, мг/кг [46]**

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
0,01-0,75	0,03-0,80	0,03-0,40	0,01-0,47	0,01-0,03

В нейтральной и слабощелочной среде миграция ртути ограничена, поэтому ее распределение по почвенному профилю характеризуется низкой контрастностью. В кислой среде при промывном типе водного режима соединения ртути обладают высокой подвижностью и могут активно мигрировать в почвенном профиле, аккумулируясь на геохимических барьерах. В многочисленных исследованиях указывается на обогащение ртутью верхних гумусовых горизонтов независимо от типа почвы, что в большинстве случаев связано с ее фиксацией органическими веществами. Доказана также способность илистой фракции почв и окислов железа к сорбции ртути, что приводит к накоплению элемента в иллювиальных горизонтах.

***Ртуть в биологических системах.*** Фоновые уровни содержания ртути в растительных организмах колеблются от 2 до 100 мкг/кг сухой массы (цит. по [55]).

Отличительными свойствами ртути являются способность активно связываться с тиоловыми группами и широкое формирование ковалентных связей. Эти особенности значительно увеличивают возможность биопереноса и распределения ртути в окружающей среде, а также повышают токсичность ее соединений.

В настоящее время доказано токсическое действие ртути на различные метаболические процессы, в том числе фотосинтез, образование хлорофилла, газовый обмен, дыхание. Симптомы отравления ртутью у растений проявляются в задержке роста всходов и развития корней, торможении фотосинтеза и как следствие – снижении биомассы. Несмотря на сильную связь ртути с атомами серы в аминокислотах, входящих в состав многих белков и ферментов, она способна легко переноситься в растениях. Сродство Hg к сульфгидрильным группам, по-видимому, является основной причиной нарушения метаболических процессов в растениях.

Хроническое отравление ртутью человека состоит в постоянном нарушении нервной системы, вызывает усталость, а при более высоких уровнях отравления – и характерный ртутный тремор, когда мелкая дрожь каждые несколько минут прерывается заметным трясением.

При вдыхании ртутные пары активно абсорбируются и аккумулируются в мозге, почках и яичниках. Ртуть преодолевает плацентарный барьер; острое отравление вызывает разрушение легких.



Прием всего лишь 1 г ртутной соли смертелен. Соли ртути аккумулируются в почках, но они не способны, как элементарная ртуть, быстро проходить кровяной и плацентарный барьеры.

Органические производные ртути высокотоксичны из-за их высокой летучести.

В 1956 г. была описана «болезнь Минамата» в Южной Японии, вызванная отравлением метилртутью. Болезнь начиналась с онемения конечностей и лица, нарушения чувствительности кожи и двигательной активности рук. Позже появлялся недостаток координации движений, слабость, дрожь и неуверенность походки, а также нарушения речи, слуха, зрения. И наконец, общий паралич, деформация конечностей, затрудненное дыхание, конвульсии и смерть (цит. по [55]).

#### **1.1.4. Свинец – Pb (Plumbum)**

**Химические свойства.** Свинец – элемент 14-й группы 6-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – главной подгруппы IV группы) с атомной массой 207,19. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $6s^2 6p^2$ .

Свинец представляет собой мягкий пластичный синевато-серый металл (температура плавления  $237,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с плотностью  $11,35\text{ г/см}^3$ . По характеру взаимодействия с различными лигандами свинец классифицируется как промежуточный акцептор между жесткими и мягкими кислотами. Жесткий акцептор характеризуется низкими поляризуемостью и электроотрицательностью, большой положительной величиной заряда и образованием ионных связей. Мягкому акцептору присущи противоположные свойства, и он образует преимущественно ковалентные связи. По химическим свойствам свинец более сходен с двухвалентными щелочно-земельными металлами, чем с элементами своей подгруппы. Исключение составляют слабо растворимые соединения свинца: гидроксиды, сульфаты, фосфаты.

Свинец проявляет степень окисления +2 и +4, наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2.

**Использование.** Совокупные мировые запасы, пригодные для добычи, оцениваются в настоящее время в размере 89 млн т. Разведанные запасы свинца есть во многих странах мира. По данным Геологической службы США, в настоящее время наибольшими запасами металла обладает Австралия – 36 млн. т, на втором

месте по запасам Китай – 14 млн т. В России запасы на месторождениях свинца составляют 9,2 млн. т.

Со времен средневековья свинец используется для производства водопроводных труб, боеприпасов, монет, припоя, кухонной посуды. В настоящее время он широко применяется в производстве аккумуляторов, различных металлических изделий, типографского шрифта (сплав с оловом, сурьмой, мышьяком), химических препаратов и красителей. На его основе производят сплавы, используемые как материал для подшипников (сплав с сурьмой и медью). Из свинца изготавливают оболочку для кабелей и проводов. Свинцовые изделия служат защитой от радиоактивного излучения. Соединения свинца используются в производстве красок (сурик  $Pb_3O_4$ ); сурик и диоксид свинца  $PbO_2$  применяют для заправки аккумуляторов; оксид свинца (II)  $PbO$  как специальная добавка входит в состав хрусталя, оптического стекла и эмалей. Долгое время тетраэтилсвинец (IV)  $Pb(C_2H_5)_4$  применяли в качестве антидетонационной присадки к бензину.

**Содержание в литосфере.** Массовая доля свинца в земной коре колеблется от  $1,25 \cdot 10^{-3} \%$  до  $2,0 \cdot 10^{-3} \%$ . Самородный свинец встречается редко, большая его часть находится в рассеянном виде. Данный элемент входит в состав более чем 200 минералов, важнейшие из них: *галенит*  $PbS$ , *церуссит*  $PbCO_3$ , *англезит*  $PbSO_4$ ; из более сложных – *тиллит*  $PbSnS_2$  и *бетехминит*  $Pb_2(Cu,Fe)_{21}S_{15}$ , а также сульфосоли свинца – *джемсонит*  $FePb_4Sn_6S_{14}$ , *буланжерит*  $Pb_5Sb_4S_{11}$ . Всегда содержится в рудах урана и тория, имея часто радиогенную природу. В природных условиях часто образуются крупные залежи свинцово-цинковых или полиметаллических руд. Галенит часто встречается и в месторождениях других металлов: колчеданно-полиметаллических, медно-никелевых, урановых, золоторудных и др. Сульфосоли обычно распространены в низкотемпературных гидротермальных месторождениях с сурьмой, мышьяком, а также в золоторудных месторождениях. Минералы свинца сульфидного типа имеют гидротермальный генезис, минералы окисного типа часто встречаются в корках выветривания (зонах окисления) свинцово-цинковых месторождений.

**Свинец в природных водах.** Концентрация растворенного свинца в незагрязненных водах суши, как правило, не превышает 3 мкг/л. Уровни содержания свинца в атмосферных осадках обычно изменяются от 0,03 до 50 мкг/л (Eisenreich, 1980; Legittimo et al., 1980), однако в густонаселенных районах они могут превышать

1000 мкг/л, приводя к существенному загрязнению снежного покрова и почв. Содержание свинца в поверхностных водах различных регионов мира в среднем колеблется в пределах 0,7-36 мкг/л, в грунтовых водах – 0,1-11 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,9-100 мг/кг [46; 91 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 10 мкг/дм<sup>3</sup>, для пресных вод – 6 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

Таблица 1.8

**Содержание свинца в поверхностном слое почв различных регионов мира, мг/кг [22; 52; 54]**

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее
Подзолы и песчаные почвы	Польша	8,5 – 23,5	16
	Канада	2,3 – 47,5	10,4
Подзолистые и дерново-подзолистые почвы	СНГ	10,3 – 28,3	14,6
Лессовые и пылеватые почвы	Польша	14 – 32	26
Суглинистые и глинистые почвы	Польша	12,5 – 52	25
	Канада	1,5 – 50,1	16,6
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	11,3 – 17,3	14,7
Флювисоли	Австрия	16 – 22	19
	Великобритания	24 – 96	63
	Польша	12,5 – 48,5	39
Глейсоли	Польша	19,5 – 48,5	30
Рендзины	Польша	17 – 46	28,5
Бурые почвы	Австрия	13 – 31	21
Лесные почвы	СНГ	10 – 56	37
Черноземы	Польша	19 – 29	25
	СНГ	-	21

Таблица 1.9

**Содержание свинца в пахотном слое почв России, мг/кг [11; 46]**

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
3-17	10-25	13-30	10-27	3-24

**Свинец в почвах.** Среднее содержания свинца в почвах –  $n \cdot 10^{-3}\%$ . Уровень содержания элемента в почвах, как правило, обусловлен содержанием элемента в почвообразующих породах. Миграция и конечное распределение в почвенном профиле происходят под действием факторов почвообразования и обусловлены ин-

тенсивностью биологического круговорота элемента. В табл. 1.8 и 1.9 приведены данные по содержанию свинца в различных типах почв.

Свинец хорошо сорбируется почвенно-поглощающим комплексом почвы и с трудом вытесняется другими элементами. Сорбционные процессы удержания свинца почвами в значительной мере обусловлены содержанием в них органического вещества и глинистых минералов, однако ведущая роль принадлежит органическому веществу. В связи с этим характер распределения свинца по профилю почвы аналогичен распределению органического вещества. Наибольшее количество элемента, как правило, приурочено к верхним гумусовым горизонтам почв. В кислых подзолистых и дерново-подзолистых почвах происходит вынос свинца вниз по профилю и аккумуляция в иллювиальном горизонте. Таким образом, в данных почвах наблюдается два максимума содержания элемента – гумусовый и иллювиальный горизонты. Максимальное содержание подвижных соединений свинца в серых лесных почвах отмечается в верхнем 20-сантиметровом слое, что составляет около 40% его валовых запасов. В дерново-глеевых почвах основным барьером на пути передвижения свинца в условиях кислой реакции среды является глеевый горизонт, что связано с высоким содержанием в нем ила. Свинец в этом горизонте имеет малую подвижность, кроме того, при сильном оглеении возможно образование сульфидов [45].

***Свинец в биологических системах.*** Растения накапливают свинец в количествах  $n \cdot 10^{-5}$  –  $n \cdot 10^{-4}\%$ . Хотя в природных условиях свинец присутствует во всех видах растений, его роль в метаболизме выявить не удастся. Однако имеются данные о стимулирующем действии на рост и развитие растений некоторых солей свинца. Взаимодействие свинца с другими элементами в различных условиях среды не позволяет точно определить его токсичные для жизненных процессов концентрации. В ряде работ описано токсичное действие свинца на фотосинтез, дыхание, митоз и водный обмен, но при этом строго специфичных симптомов свинцового токсикоза у растений не отмечено.

В среднем за сутки организм человека поглощает 26-42 мкг свинца. При этом от 60 до 90% общего количества элемента находится в костях. Основным диагностическим показателем воздействия свинца на здоровье человека является уровень его содержания в крови. Так, уже при содержании 50-60 мкг/100 мл в поведе-

нии человека проявляются признаки депрессии, агрессивности, а также ухудшение общего самочувствия (цит. по [55; 56]).

Свинец вызывает хронические отравления с весьма разнообразными клиническими проявлениями: поражает центральную и периферическую нервную систему, костный мозг и кровь, почки, сосуды, генетический аппарат клетки, нарушает синтез белка, оказывает эмбриотоксическое действие (цит. по [55]). Согласно классификации, утвержденной Министерством здравоохранения, выделено несколько форм свинцового отравления (сатурнизма) – по мере увеличения тяжести отравления развиваются малокровие, токсический гепатит, свинцовая колика, энцефалопатия, паралич.

### **1.1.5. Медь – Cu (Cuprum)**

**Химические свойства.** Медь – элемент 11-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы I группы) с атомной массой 63,54. Ее атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $3d^{10}4s^1$ .

Медь – мягкий пластичный металл розово-красной окраски с плотностью  $8,96 \text{ г/см}^3$ , обладает высокой электро- и теплопроводностью. Температура плавления составляет  $1084,5^\circ\text{C}$ . По характеру химического взаимодействия с донорными атомами медь классифицируется как промежуточный акцептор между жесткими и мягкими кислотами. Медь принадлежит к группе переходных металлов, обладающих широкой вариацией свойств, таких как спектральные, магнитные, способность к комплексообразованию и окислению. Эти свойства обусловлены незавершенностью  $d$ -орбитали атома меди. Медь проявляет степени окисления +1 и +2, но наиболее устойчивы соединения со степенью окисления +2. Медь (I) является типичной мягкой кислотой.

Из солей меди (II) наибольшее практическое значение имеет  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  – медный купорос.

Среди соединений меди (I) в природе наиболее распространены  $\text{Cu}_2\text{O}$  и  $\text{CuS}$ , однако в водных растворах они малоустойчивы.

**Использование.** Мировые запасы меди составляют около  $6,8 \cdot 10^8 \text{ т}$ , ежегодное мировое производство превышает  $7 \cdot 10^6 \text{ т}$ .

Она широко применяется в электротехнической, строительной и автомобильной промышленности, при производстве оборудования для водопроводных сетей.

Основная масса производимой чистой меди (с содержанием металла 99,98 – 99,999%) используется в электротехнической промышленности для изготовления проводов. В больших количествах идет на производство сплавов:

- медно-цинкового сплава (латуни);
- сплава меди с оловом, меди с алюминием, меди с бериллием (бронзы, алюминиевой бронзы, бериллиевой бронзы);
- медно-никелевых сплавов (мельхиора, константина);
- сплава меди с никелем и цинком (нейзильбера);
- сплава меди с никелем и марганцем (манганина).

**Содержание в литосфере.** Массовая доля меди в земной коре относительно невелика и составляет около 0,005-0,05%, однако она чаще, чем другие металлы, встречается в самородном состоянии, при этом самородки меди достигают значительной величины. В настоящее время известно около 170 медьсодержащих минералов. Медные руды в зависимости от входящих в их состав соединений подразделяются на оксидные (*куприт*  $\text{Cu}_2\text{O}$ ) и сульфидные (*халькопирит* или *медный колчедан*  $\text{CuFeS}_2$ , *халькозин* или *медный блеск*  $\text{Cu}_2\text{S}$ , *ковеллин*  $\text{CuS}$ ). Существуют также и гидрокарбонатные медные руды (*малахит*  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ ). Наибольшее значение имеют сульфидные руды, поскольку из них выплавляется 80% всей добываемой меди.

Наиболее высоким содержанием меди отличаются основные изверженные породы, менее богаты кислые массивно-кристаллические породы, мало меди в известняках, доломитах, валунных суглинках и песках.

Две трети мировых запасов меди связаны с магнитными гидротермальными месторождениями, которые располагаются в районах Тихоокеанского кольца и горных поясах Юго-Восточной Европы и Центральной Азии. Крупные месторождения меди известны также в Австралии и России.

**Медь в природных водах.** Содержание растворимых форм меди в незагрязненных пресных водах обычно колеблется от 0,5 до 1,0 мкг/л, возрастая в городских районах. Значительно более высокие содержания (500-2000 мкг/л) характерны для горнорудных районов. Для морских акваторий отмечается постепенное убывание содержания элемента от прибрежных районов в сторону открытого моря. Количество меди в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,1-3,6 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-150 мкг/л, в грунтовых водах –

0,1-24 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 0,4-270 мг/кг [46; 84 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 5 мкг/дм<sup>3</sup>, для пресных вод – 1 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

**Медь в почвах.** В почвах содержание меди в несколько раз меньше, чем в земной коре, и составляет  $2 \cdot 10^{-3}\%$ . Для данного элемента характерны большие колебания содержания в почвах (табл. 1.10, 1.11

Таблица 1.10

**Валовое содержание меди в поверхностном слое  
различных типов почв, мг/кг [24]**

Почвы	Среднее содержание	Пределы колебаний
Почвы тундры	9	2 – 23
Дерново-подзолистые почвы	15	0,1 – 47,9
Серые лесные почвы	15	5 – 38
Черноземы	30	7 – 18
Каштановые почвы	10	0,6 – 20
Сероземы	11	5 – 20
Засоленные почвы	27	4 – 42
Красноземы и желтоземы	76	27 – 140
Болотные почвы	11	2 – 37
Торфяники верховые	3	1 – 5
Дерново-карбонатные почвы Прибалтики	5	1,2 – 18,5

Таблица 1.11

**Содержание меди в пахотном слое почв России, мг/кг [11; 46]**

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
4-16	1-48	5-40	13-40	1-5

Распределение меди по почвенному профилю в значительной степени определяется типом почвы. К факторам, увеличивающим содержание элемента в почве, относятся: высокое содержание минералов тяжелой фракции и глинистых минералов, тяжелый механический состав, богатство коллоидами, наличие органического вещества. Как правило, основной запас меди сосредоточен в илистой фракции почв, на ее долю приходится до 60-80% общего количества элемента в почве.

Накопление меди почвой определяется следующими процессами:

- адсорбцией;
- окклюзией и соосаждением;
- образованием органических хелатов и комплексообразованием;
- микробиологической фиксацией.

В почвах с высоким содержанием минеральной части определяющее значение имеет сорбция меди на поверхности почвенных минералов. Способность минералов адсорбировать ионы  $\text{Cu}$  из раствора обусловлена величиной поверхностного заряда адсорбента, который, в свою очередь, контролируется кислотностью, следовательно, адсорбция ионных форм  $\text{Cu}$  является функцией  $\text{pH}$ . Наибольшие количества адсорбированной меди связаны с оксидами  $\text{Fe}$  и  $\text{Mn}$  (гематитом, гетитом и др.), аморфными гидроксидами  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$  и глинистыми минералами (монтмориллонитом, вермикулитом и др.). Неспецифическая адсорбция включает окклюзию, соосаждение и замещение в кристаллической решетке. Некоторые почвенные минералы, такие как гидроксида  $\text{Fe}$  и  $\text{Al}$ , карбонаты, фосфаты, в некоторой степени силикаты, способны связывать  $\text{Cu}$  в неподвижные соединения (хемосорбция), которые представляют собой наиболее устойчивую форму элемента в почве.

Основными реакциями, управляющими поведением  $\text{Cu}$  в большинстве почв, являются хелато- и комплексообразование. Множество органических соединений образуют различные по растворимости комплексы с  $\text{Cu}$ , поэтому способность почв связывать медь в значительной степени зависит от характера и количества органического вещества.

Микробиологическая фиксация играет важную роль в связывании меди в некоторых типах почв. При этом количество элемента, связанное в биомассе микроорганизмов, варьирует в широких пределах и обусловлено такими факторами, как концентрация меди, свойства почвы, климатические условия.

Медь – один из наименее подвижных тяжелых металлов. В кислой среде он более подвижен, суммарная растворимость катионных и анионных форм  $\text{Cu}$  понижается при  $\text{pH}$  около 7. По имеющимся оценкам, при  $\text{pH} < 7$  наиболее существенные формы меди – это продукты гидролиза  $\text{CuOH}^+$  и  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$ , тогда как при  $\text{pH} > 8$  становятся важными анионные оксикомплексы  $\text{Cu}$ . Растворимость меди в виде комплекса  $\text{CuCO}_3^0$  не зависит от  $\text{pH}$ , и это



соединение, вероятно, является главной неорганической растворенной формой Cu в нейтральных и щелочных почвенных растворах. Доля комплексов с нитратом, хлоридом и сульфатом в почвенных растворах незначительна. Однако наиболее важная форма меди в почвенных растворах – это ее растворимые органические хелаты, преобладающие в широком диапазоне pH.

**Медь в биологических объектах.** Содержание меди в животных и растительных тканях составляет в среднем  $n \cdot 10^{-4}$  –  $n \cdot 10^{-3}\%$ . К настоящему времени в биологических системах обнаружен ряд медьсодержащих протеинов, в частности связанный с кислородом гемоцианин, цитохромная оксидаза, тиросиназа и лакказа. Церулоплазмин (белок сыворотки крови) содержит свыше 95% всей меди, находящихся в организме млекопитающих. Количество церулоплазмينا находится в зависимости от различных патологических изменений и отражает нарушения метаболизма меди. Медь, как и железо, участвует в природной селекции аэробных клеток и в эволюции металлопротеинов и металлоферментов. Последнее выражается в развитии Cu-Zn-ферментов (сверхкислая дисмутаза), ферментов гем, Fe-Cu-ферментов и богатых кислородом белков. Во всех названных протеинах медь связывается с лигандами азота, кислорода и (или) серы. Вместе с тем доминирующая роль меди в биологических системах определяется ее способностью стабилизировать серные радикалы.

Многочисленными исследованиями растительных организмов доказано положительное влияние меди на интенсивность фотосинтеза, дыхание, перераспределение углеводов, восстановление и фиксацию азота, проницаемость сосудов ксилемы для воды. Cu контролирует образование ДНК и РНК, оказывает влияние на механизмы, определяющие устойчивость к заболеваниям.

В настоящее время установлена потребность в меди ряда микроорганизмов. Так, грибы рода *Aspergillus niger* используют данный элемент для своего роста и развития. Существуют даже микробиологические методы определения меди в почве с использованием *Aspergillus niger* (по Мульдери). Однако потребность микроорганизмов в меди не всегда пропорциональна их росту и развитию. В ряде случаев Cu, не влияя на рост и размножение микробных клеток, воздействуют на качественный состав микробного органического вещества и физиологические функции микроорганизмов. Например, рост бактерий *Azotobacter chroococcum* при добавлении меди не увеличивается, однако пигментация микробов

резко изменяется: они становятся темно-коричневыми, в то время как не получившие меди клетки этих бактерий почти бесцветны.

Хронический избыток меди в организме человека ведет к остановке роста, гемолизу и низкому содержанию гемоглобина, а также к нарушению тканей в печени, почках, мозге (цит. по [55]).

### **1.1.6. Хром – Cr (Chromium)**

**Химические свойства.** Хром – элемент 6-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VI группы) с атомной массой 51,997. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $3d^5 4s^1$ .

Хром – твердый блестящий серовато-белый металл (температура плавления  $1890\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с плотностью  $7,19\text{ г/см}^3$ . В соединениях хром может проявлять различные степени окисления – от +1 до +6; из них наиболее устойчивы соединения хрома со степенями окисления +2, +3, +6.

Как и у алюминия, на поверхности хрома образуется оксидная пленка  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Поэтому хром в разбавленных серной и соляной кислотах начинает растворяться постепенно по мере растворения оксидной пленки. В азотной и концентрированной серной кислотах хром не растворяется, так как его оксидная пленка упрочняется, то есть хром переходит в пассивное состояние. По этой же причине не взаимодействуют с хромом разбавленные серная и соляная кислоты, содержащие растворенный кислород. Пассивация хрома устраняется очисткой поверхности металла.

При высокой температуре хром горит в кислороде, образуя оксид  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Раскаленный хром взаимодействует также с парами воды с образованием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Металлический хром при нагревании реагирует с галогенами, галогеноводородами, серой, азотом, фосфором, углеродом, кремнием и бором.

Хром образует три оксида: оксид хрома (II), или закись,  $\text{CrO}$ , имеющий основной характер, оксид хрома (III), или окись,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , проявляющий амфотерные свойства, и оксид хрома (VI), или хромовый ангидрид,  $\text{CrO}_3$  – кислотный оксид. Соответственно этим трем оксидам известны и три ряда соединений хрома.

**Использование.** Мировые запасы хрома оцениваются примерно в  $1 \cdot 10^9$  т; ежегодное мировое производство металлического хрома составляет  $2 \cdot 10^4$  т. Самые большие месторождения хрома находятся в ЮАР (1-е место в мире), Казахстане, России, Зимбаб-

ве, Мадагаскаре. Также есть месторождения на территории Турции, Индии, Армении, Бразилии, на Филиппинах. Главные месторождения хромовых руд в РФ известны на Урале. Разведанные запасы в Казахстане составляют свыше 350 миллионов тонн (2-е место в мире).

Металлургия, огнеупорные материалы и химическая промышленность – главные области использования хрома, их относительные доли в общем потреблении хрома составляют в последние десятилетия в среднем 60, 20 и 20% соответственно.

Металлургические марки хромита используются в производстве ферросплавов. Наиболее важные из них – высоко- и низкоуглеродистый феррохромы и кремнийсодержащий феррохром. Присутствие хрома в железном литье дает устойчивость к коррозии и окислению, а также повышает ударную прочность при повышенных температурах. Феррохромовые сплавы широко применяются в производстве нержавеющей и жаропрочной стали, которая используется в агрессивных средах, нефтехимических производствах, турбинах и металлургических печах, в производстве режущих инструментов, в реактивных двигателях, станках и т.д.

Хромиты широко применяют для выделки огнеупорных кирпичей, огнеупорного цемента, смесей для набивки подов печей и их ремонта. Огнеупоры, содержащие хромит, используют в черной и цветной металлургии, а также в нагревательных камерах в стекольной промышленности и в регенерационных агрегатах для защиты от химического воздействия отработанных щелоков.

Кроме этого соединения хрома используются в качестве:

- пигментов, красок и закрепителей в текстильной промышленности;
- дубильных веществ в кожевенной промышленности;
- для хромирования, анодирования и травления;
- окислителей и катализаторов при производстве многих продуктов, например сахара, при отбелке и очистке масел, жиров и химикатов;
- средств для повышения влагоустойчивости клеев, чернил и т.д.

**Содержание в литосфере.** Массовая доля хрома в земной коре составляет 0,01-0,03%. Он является типичным литофильным элементом и почти весь заключен в минералах типа хромшпинелидов. Хром вместе с железом, титаном, никелем, ванадием и марганцем составляют одно геохимическое семейство.

Встречаются три основных минерала хрома: *магнхромит*  $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{Cr}_2\text{O}_4$ , *хромпикотит*  $(\text{Mg}, \text{Fe})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$  и *алюмохромит*  $(\text{Fe}, \text{Mg})(\text{Cr}, \text{Al})_2\text{O}_4$ . По внешнему виду они неразличимы, и их неточно называют «хромиты». Собственно *хромит* (*хромистый железняк*)  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  сравнительно редок. Помимо различных хромитов хром входит в состав ряда других минералов – *хромовой слюды* (*фуксита*), *хромового хлорита*, *хромвезувиана*, *хромдиопсида*, *хромтурмалина*, *хромового граната* (*уваровита*) и др., которые нередко сопровождают руды, но сами промышленного значения не имеют. В экзогенных условиях хром, как и железо, мигрирует в виде взвесей и может накапливаться в глинах.

**Хром в природных водах.** Концентрация растворенного хрома в незагрязненных озерах и реках обычно изменяется в пределах 1-2 мкг/л, а в океане – 0,05-0,5 мкг/л. Более высокие значения (до 50 мкг/л) отмечаются в реках, протекающих через индустриальные районы.

Содержание хрома в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,1-5,5 мкг/л, в поверхностных водах – 0,2-40 мкг/л, в грунтовых водах – 0,5-10 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 2-280 мг/кг [46; 84 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в пресных водах рыбохозяйственного назначения составляет: для трехвалентного хрома – 70 мкг/дм<sup>3</sup>, для шестивалентного хрома – 20 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

**Хром в почвах.** Среднее содержание хрома в почвах составляет 0,02%. Уровни содержания хрома в почвах в значительной мере определяются его содержанием в материнских породах. Именно поэтому наиболее высокие концентрации элемента обнаружены в почвах, сформированных на основных и вулканических породах. В табл. 1.12 и 1.13 представлены уровни содержания хрома в различных типах почв.

Поведение хрома в почвах обусловлено многими факторами, важнейшими из которых являются кислотно-основной и окислительно-восстановительный режимы почв. Большая часть хрома в почвах находится в виде  $\text{Cr}^{3+}$ , который входит в состав минералов или образует различные  $\text{Cr}^{3+}$ - и  $\text{Fe}^{3+}$ -оксиды. Вследствие инертности  $\text{Cr}^{3+}$  в кислой среде его соединения в почвах достаточно стабильны.  $\text{Cr}^{6+}$ , напротив, крайне нестабилен и легко подвижен как в кислых, так и в щелочных почвах.

Таблица 1.12

**Содержание хрома в поверхностном слое почв  
различных регионов мира, мг/кг (цит. по [55])**

Страна, почва	Пределы колебаний	Среднее
<b><i>Почвы Европы:</i></b>		
Австрия	1,4-31	–
Болгария	71-1085	221
Дания	–	15
<b><i>Почвы СНГ:</i></b>		
Подзолы и песчаные почвы	18-25	21
Лессовые и пылеватые почвы	–	84
Суглинистые и глинистые почвы	–	51
Черноземы	71-195	121
Лесные почвы	–	54
<b><i>Почвы Новой Зеландии:</i></b>		
Подзолы и песчаные почвы	47-530	–
Лессовые и пылеватые почвы	31-160	–
Суглинистые и глинистые почвы	70-1100	–

Таблица 1.13

**Содержание хрома в пахотном слое почв России, мг/кг [11; 46]**

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
10-181	12-250	20-287	71-330	3-90

Значения рН определяют и интенсивность адсорбции хрома глинистыми минералами: с увеличением рН адсорбция  $\text{Cr}^{6+}$  уменьшается, а  $\text{Cr}^{3+}$  – увеличивается. На поведение хрома в почвах большое влияние оказывает органическое вещество.

Переход растворимого шестивалентного хрома (наиболее доступного для растений) в нерастворимый трехвалентный хром в нормальных почвенных условиях представляет большой интерес с точки зрения изучения миграционных процессов данного элемента и транслокации его в растения. Однако в то же время в почвах могут наблюдаться и процессы окисления  $\text{Cr}^{3+}$  под действием соединений марганца.

**Хром в биологических системах.** Содержание хрома в живом веществе составляет  $7 \cdot 10^{-5}\%$ . Хром относят к числу необходимых для жизнедеятельности человека и животных элементов. В организме человека содержится около 6 мг хрома, распределен-

ного между многими тканями. В настоящее время имеются данные, указывающие на участие хрома в метаболизме глюкозы и холестерина. Как показывают опыты на животных, недостаток хрома приводит к диабету, атеросклерозу, нарушениям роста.

$\text{Cr}^{6+}$  обладает гораздо большей токсичностью для живых организмов, чем  $\text{Cr}^{3+}$ .

### **1.1.7. Молибден – Мо (Molybdaenum)**

**Химические свойства.** Молибден – элемент 6-й группы 5-го периода (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VI группы) периодической системы химических элементов с атомной массой 95,94. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $4d^55s^1$ .

Название данного элемента происходит от древне-греческого  $\mu\acute{o}\lambda\upsilon\beta\delta\omicron\varsigma$ , означающего «свинец». Оно дано из-за внешнего сходства минерала молибденита ( $\text{MoS}_2$ ) со свинцовым блеском ( $\text{PbS}$ ).

Молибден – переходный металл светло-серого цвета (температура плавления  $2623^\circ\text{C}$ ) с плотностью  $10,2\text{ г/см}^3$ . Химически стоек; на воздухе начинает окисляться при температуре выше  $400^\circ\text{C}$ . При этом при температуре выше  $600^\circ\text{C}$  быстро окисляется до триоксида  $\text{MoO}_3$ . Степени окисления от +2 (II) до +6 (VI).

**Использование.** По данным Геологической службы США, общие мировые запасы молибдена составляют 11,05 млн т. Самые крупные запасы металла имеются в Китае – 4,3 млн т, в США – 2,7 млн т и Чили – 2,3 млн т. Месторождения молибдена также имеются в Перу, России и некоторых других странах. В настоящее время в мире приблизительно 20% молибдена используются для производства нержавеющей стали, а доля конструкционной, инструментальной и других специальных сталей в потреблении молибдена вместе составляет около 57%. Оставшиеся 23% используются в модернизированных смазочных материалах, химических соединениях молибдена и как чистый металл. Весьма перспективны жаропрочные (для реактивных двигателей) и кислотоупорные (аппараты химической промышленности) сплавы; так, сплав Fe-Ni-Mo стоек ко всем кислотам (кроме HF) до  $100^\circ\text{C}$ . Важный конструкционный материал в производстве нитей для электрических ламп и катодов для электровакуумных приборов. Оксиды  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$  – катализаторы нефтехимических и других процессов. Чистый монокристаллический молибден используется для производ-

ства зеркал для мощных газодинамических лазеров.  $\text{MoS}_2$  применяют в качестве твердой высокотемпературной смазки.

**Содержание в литосфере.** Массовая доля молибдена в земной коре составляет около  $1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-4} \%$ . В свободном виде молибден в природе не встречается. Известно около 20 минералов молибдена. Важнейшие из них: *молибденит*  $\text{MoS}_2$ , *повелит*  $\text{CaMoO}_4$ , *молибдит*  $\text{Fe}(\text{MoO}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  и *вульфенит*  $\text{PbMoO}_4$ . В породах молибден находится в следующих формах: молибдатной и сульфидной в виде микроскопических и субмикроскопических выделений, изоморфной и рассеянной (в породообразующих минералах). Молибден обладает большим сродством с серой, чем с кислородом, и в рудных телах образуется сульфид четырёхвалентного молибдена – молибденит. Наиболее благоприятны для кристаллизации молибденита восстановительная среда и повышенная кислотность. В поверхностных условиях образуются преимущественно кислородные соединения  $\text{Mo}^{6+}$ . В первичных рудах молибденит встречается в ассоциации с вольфрамитом и висмутином, с минералами меди (медно-порфировые руды), а также с галенитом, сфалеритом и урановой смолкой (в низкотемпературных гидротермальных месторождениях). В земной коре молибден распространён относительно равномерно. Меньше всего содержат молибдена ультраосновные и карбонатные породы (0,4-0,5 г/т). При этом количество молибдена в породах повышается по мере увеличения  $\text{SiO}_2$ . Хотя молибденит является достаточно устойчивым сульфидом по отношению к кислым и щелочным растворителям, в природных условиях при длительном воздействии воды и кислорода воздуха он способен окисляться, вследствие чего молибден может интенсивно мигрировать с образованием вторичных минералов. Этим можно объяснить повышенные концентрации молибдена в осадочных отложениях – углистых и кремнисто-углистых сланцах и углях.

**Молибден в природных водах.** Кларковое содержание молибдена в океанической и морской воде составляет в среднем  $1,2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-6} \%$ , в речных водах –  $0,1 \cdot 10^{-7} - 1,1 \cdot 10^{-6} \%$  [2]. Молибден в поверхностных водах находится преимущественно в форме  $\text{MoO}_4^{2-}$ . При этом весьма вероятно существование его в виде органоминеральных комплексов. Возможность некоторого накопления в коллоидном состоянии обусловлена тем фактом, что продукты окисления молибденита представляют рыхлые тонкодисперсные вещества. Соединения молибдена попадают в поверх-

ностные воды в результате выщелачивания их из экзогенных минералов, содержащих молибден. При загрязнении элемент попадает в водоемы в основном со сточными водами обогатительных фабрик, предприятий цветной металлургии. Предельно допустимая концентрация элемента в пресных водах водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет 1 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

*Таблица 1.14*

**Содержание молибдена в различных почвах [49]**

<b>Почвы</b>	<b>Мг/кг</b>
Торфяники (Прибалтика)	0,13-7,5
Дерново-подзолистые (Прибалтика)	0,25-1,1
Дерново-подзолистые, серые лесные (Средняя Сибирь)	1,8-1,9
Дерново-подзолистые (юг Западной Сибири)	0,4-3,52
Подзолистые (юг Западной Сибири)	1,0-4,0
Дерново-подзолистые, серые лесные (Украина)	0,4-8,0
Серые лесные (Европейская часть России)	1,99
Серые лесные (юг Западной Сибири)	0,6-1,8
Черноземы (Украина)	2,4-5,6
Черноземы (Молдавия)	1,1-6,0
Черноземы (Европейская часть России)	2,3
Черноземы, каштановые (Казахстан)	0,4-2,0
Черноземы (юг Западной Сибири)	0,6-1,8
Черноземы, каштановые (Средняя Сибирь)	4,6-5,1
Каштановые (юг Западной Сибири)	0,2-2,31
Сероземы (юг Западной Сибири)	0,7-2,0
Красноземы (Западная Грузия)	0,9-4,0
Желтоземы (Западная Грузия)	0,7
Бурые горно-лесные (Западная Грузия)	0,9
Бурые горно-лесные на глинистых сланцах (Западная Грузия)	19,3
Бурые лесные (Европейская часть России)	2,68
Солонцы (Средняя Сибирь)	5,8
Солонцы, солончаки (юг Западной Сибири)	0,33-11,6
Луговые, болотные (юг Западной Сибири)	0,7-7,9
Горно-луговые (Западная Грузия)	0,5
Дерново-глеявые, иловато-глеявые (Западная Грузия)	1,1
Почвы бассейна озера Байкал	до 18

**Молибден в почвах.** Среднее содержание молибдена в почвах составляет  $2 \cdot 10^{-4}\%$  (по данным А.П. Виноградова). При этом содержание элемента в значительной мере определяется типом почвы (табл. 1.14). В незагрязненных почвах почвообразующие породы являются основным источником поступления молибдена.



Как правило, в почвах тяжелого гранулометрического состава молибдена больше, чем в песчаных и супесчаных. Тенденция накопления молибдена в илистой фракции различных типов почв выражена нечетко, хотя коэффициенты его накопления в илистой фракции верхних горизонтов дерново-подзолистых почв могут достигать 5-6. С органическим веществом почв связано от 1,5% элемента в красноземах до 3-4% – в черноземах [49].

Ландшафтно-геохимическое распределение молибдена обусловлено участием элемента в различных почвообразовательных процессах. По А.И. Перельману, молибден относится к водным мигрантам, подвижным и слабо подвижным в окислительной обстановке и инертным в восстановительной, осаждающимся на сероводородном и глеевом барьерах. Кроме того, молибден накапливается и на сорбционных барьерах. Часто такого рода барьером служат положительно заряженные коллоиды – гидроксиды железа, алюминия и др. Роль этих барьеров особенно велика для ландшафтов с влажным климатом и слабой минерализацией вод. В аридных ландшафтах при наличии испарительного геохимического барьера (засоленные почвы) молибден может концентрироваться в соленосном горизонте, хотя для почв аридных районов с щелочной реакцией среды характерно увеличение подвижности элемента и его выщелачивание. Для почв различных природно-климатических зон и сопряженных ландшафтов свойственно накопление молибдена в аккумулятивных и супераккумулятивных ландшафтах.

**Молибден в биологических системах.** Содержание молибдена в живом веществе составляет  $2 \cdot 10^{-5}\%$ .

Молибден принадлежит к числу необходимых для жизнедеятельности человека и животных элементов. Этот металл входит в состав многих ферментов, таких как альдегидоксидаза, ксантиноксидаза, сульфитоксидаза и др.), выполняющих важные физиологические функции. Молибден повышает эффективность действия антиоксидантов, в том числе витамина С. Является важным компонентом системы тканевого дыхания. Недостаток молибдена в организме сопровождается уменьшением содержания в тканях ксантиноксидазы – фермента, обеспечивающего переработку азотистых соединений в нашем организме. При недостатке Мо нарушаются анаболические процессы, наблюдается ослабление иммунной системы. Молибден входит в состав активного центра нитрогеназы – фермента, необходимого для связывания атмосферного азота (характерного для бактерий и архей).

В организм человека молибден попадает главным образом через пищеварительную систему. При поступлении в кровь Мо перемещается в печень, где используется для синтеза ферментов. Выводится молибден преимущественно почками. Таким образом, в человеческом организме максимальные концентрации молибдена характерны для печени, где он используется на нужды организма, и для почек, через которые выводится его избыток.

### **1.1.8. Кобальт – Co (Cobaltum)**

**Химические свойства.** Кобальт – элемент 9-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – первой триады d-элементов побочной подгруппы VIII группы) с атомной массой 58,93. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $3d^7 4s^2$ .

Кобальт – тягучий, похожий на железо блестящий металл (температура плавления 1494 °C) с плотностью 8,84 г/см<sup>3</sup>. Как и железо, кобальт обладает магнитными свойствами. В разбавленных кислотах растворяется значительно труднее, чем железо.

Наиболее распространены соединения кобальта со степенями окисления +2 и +3.

Кобальт образует два оксида: оксид кобальта (II), или закись, CoO и оксид кобальта (III), или окись, Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, которым соответствуют гидроксиды Co(OH)<sub>2</sub> и Co(OH)<sub>3</sub>. Этим соединениям отвечают два ряда солей, но соли кобальта (III) нестойки и легко переходят в соли кобальта (II). Известен также смешанный оксид Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (или CoO·Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Для кобальта (III) характерна способность к комплексообразованию. Комплексные соединения кобальта (II) хотя и известны, но очень неустойчивы. В комплексных солях кобальт может входить как в состав катиона, так и в состав аниона.

**Использование.** Мировые запасы кобальта, согласно данным Геологической службы США, составляют приблизительно 7,5 млн т. Ведущее место по запасам кобальта занимает Африка, далее следуют Америка, Азия, Австралия и Океания, Европа.

Кобальт используют главным образом в сплавах, которые применяются в качестве жаропрочных и жаростойких материалов, для изготовления постоянных магнитов и режущих инструментов. Жаропрочный и жаростойкий сплав *виталлиум* содержит 65% кобальта, 28% хрома, 3% вольфрама и 4% молибдена. Этот сплав сохраняет высокую прочность и не поддается коррозии при темпе-

ратурах до 800-850 °С. Твердые сплавы *стеллиты*, содержащие 40-60% кобальта, 20-35% хрома, 5-20% вольфрама и 1-2% углерода, применяются для изготовления режущего инструмента. Кобальт входит также в состав керамикометаллических твердых сплавов – *керметов*.

Соединения кобальта используют при производстве синей краски.

**Содержание в литосфере.** Массовая доля кобальта в земной коре составляет 0,002-0,01%. В природе он встречается главным образом в составе минералов: *линнеит*  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , *каролит*  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ , *линнеит*  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , *кобальтин*  $\text{CoAsS}$ , *сферокобальтит*  $\text{CoCO}_3$ , *смальтин*  $\text{CoAs}_2$ , *скуттерудит*  $(\text{Co}, \text{Ni})\text{As}_3$  и др. В настоящее время известно около 30 кобальтосодержащих минералов. Кобальту, как правило, сопутствуют железо, никель, хром, марганец и медь.

**Кобальт в природных водах.** Концентрация растворенного кобальта в незагрязненных океанических и морских водах составляет 0,05-0,1 мкг/л, в грунтовых водах – 4-60 мкг/л.

Содержание кобальта в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,1-5,0 мкг/л, в поверхностных водах – 0,1-6,0 мкг/л, в грунтовых водах – 4-60 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 1-27 мг/кг [46; 78; 81; 84 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет: для морских вод – 5 мкг/дм<sup>3</sup>, для пресных вод – 10 мкг/дм<sup>3</sup> [32].

**Кобальт в почвах.** Среднее содержание кобальта в почвах составляет около  $8 \cdot 10^{-4}\%$ . Уровни содержания кобальта в почвах тесно связаны с его содержанием в почвообразующих породах. Почвы, образованные на основных породах и на глинистых отложениях, наследуют от них повышенные концентрации кобальта; для почв, образованных на кислых породах, так же как и для самих пород, характерны более низкие уровни содержания данного элемента. В табл. 1.15 и 1.16 представлены уровни содержания кобальта в почвах различных регионов мира.

Направление и интенсивность процессов миграции кобальта в почвах обусловлены его тесной геохимической связью с железом и марганцем. В природных условиях кобальт встречается в двух состояниях окисления:  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Co}^{3+}$ , кроме того, возможно образование также аниона  $\text{Co}(\text{OH})_3^-$ . В окислительной кислой среде ко-

бальт относительно подвижен, но из-за активной сорбции оксидами железа и марганца, а также глинистыми минералами элемент мало мигрирует в растворенной фазе. Вследствие высокой избирательной способности оксидов железа к адсорбции кобальта характеры распределения кобальта и железа по почвенному профилю близки. Однако в ряде почв, богатых минералами марганца, ведущую роль в распределении кобальта играют оксиды марганца. При этом сорбция кобальта оксидами марганца резко увеличивается с ростом pH.

Таблица 1.15

**Содержание кобальта  
в поверхностном слое почв, мг/кг (цит. по [55])**

<b>Страна, почва</b>	<b>Пределы колебаний</b>	<b>Среднее</b>
<b><i>Почвы Европы:</i></b>		
Болгария	3,8-65,0	21,5
Великобритания	—	17,7
ФРГ	—	14,5
<b><i>Почвы СНГ:</i></b>		
Суглинистые и глинистые почвы	—	2,1
Каштановые и бурые почвы	2,3-3,8	2,9
Черноземы	0,5-50,0	12,0
<b><i>Почвы Новой Зеландии:</i></b>		
Подзолы и песчаные почвы	21-65	—
Лессовые и пылеватые почвы	17-24	—
Суглинистые и глинистые почвы	19-58	—
<b><i>Почвы США:</i></b>		
Подзолы и песчаные почвы	0,4-20,0	3,5
Легкие суглинистые почвы	3-30	7,5
Глинистые и суглинистые почвы	3-30	8,0
Аллювиальные почвы	3-20	9,0
Почвы на гранитах и гнейсах	3-15	6,0
Почвы на известняках и известковых породах	3-20	9,5
Светлые почвы пустынь	3-20	10,0
Пылеватые почвы прерий	3-15	7,5
Черноземы и темные почвы прерий	3-15	7,5
Органические легкие почвы	3-10	6,0

Таблица 1.16

**Содержание кобальта в пахотном слое почв России, мг/кг [11; 46]**

<b>Дерново-подзолистые</b>	<b>Серые лесные</b>	<b>Черноземы</b>	<b>Каштановые</b>	<b>Торфяные</b>
3-13	2-12	9-13	5-15	1-10

Большую роль в поведении кобальта в почвах играют органическое вещество и содержание глинистых частиц, так как в значительной мере определяют подвижность кобальта: глины обладают высокой сорбционной способностью по отношению к кобальту, особенно монтмориллонитовые и иллитовые; органическое вещество образует с кобальтом соединения разной степени растворимости, а следовательно, и подвижности.

**Кобальт в биологических системах.** Содержание кобальта в живом веществе составляет  $4 \cdot 10^{-5}\%$ .

Кобальт известен как необходимый компонент витамина  $B_{12}$ , хелатированный в комплексный корриновый макроцикл четырьмя связанными пиррольными кольцами. Суточная потребность человека в витамине  $B_{12}$  составляет всего 3 мкг, а его недостаток приводит к анемии и остановке роста.

В настоящее время доказана необходимость кобальта для синезеленых водорослей и микроорганизмов в фиксации ими молекулярного азота. Имеются сведения о заметном влиянии кобальта на способность бобовых растений и ольхи фиксировать молекулярный азот из воздуха.

Избыток кобальта проявляет кардиотоксичность, а также уменьшает способность щитовидной железы аккумулировать йод.

### **1.1.9. Никель – Ni (Niccolum)**

**Химические свойства.** Никель – элемент 10-й группы 4-го периода группы периодической системы элементов (по устаревшей классификации – первой триады d-элементов побочной подгруппы VIII) с атомной массой 58,71. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $3d^8 4s^2$ .

Никель – серебристый-белый металл, твердый, тягучий, хорошо полируется, притягивается магнитом (температура плавления  $1455^\circ\text{C}$ ). Плотность его равна  $8,91 \text{ г/см}^3$ . Обладает хорошей термо- и электропроводностью. Никель характеризуется высокой коррозионной стойкостью – устойчив в атмосфере, в воде, в щелочах и ряде кислот. При этом активно растворяется в азотной кислоте. Химическая стойкость никеля связана с образованием на поверхности оксидных пленок, обладающих сильным защитным действием, то есть с пассивированием.

По характеру химического взаимодействия с донорными атомами никель классифицируется как промежуточный элемент между акцепторами жестких и мягких кислот. С этим связано

образование никелем в земной коре разнообразных соединений: оксидов, карбонатов, силикатов с железом и магнием, а также сульфидов, арсенидов и теллуридов.

Наиболее распространены степени окисления никеля +2 и +3.

Соединения никеля сходны с соединениями кобальта. Подобно кобальту, никель образует оксид никеля (II), или закись,  $\text{NiO}$  и оксид никеля (III), или окись,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  и соответствующие им основания. Однако известен только один ряд солей никеля, в которых он находится в степени окисления +2.

Никель (II) образует много комплексных солей.

**Использование.** Мировые запасы никеля на месторождениях оцениваются примерно в  $7,5 \cdot 10^7$  т, ежегодное мировое производство никеля составляет  $1,9 \cdot 10^4$  т.

Такие физические свойства никеля, как коррозионная стойкость, высокая твердость и износоустойчивость в широком интервале температур, хорошая тепло- и электропроводность, обеспечили широкое применение данного металла.

Никель в виде высокодисперсного порошка может растворить водорода в 17 раз больше своего объема, что позволяет использовать его при гидрогенизации.

Более 75% никеля используется для производства сплавов. Известно более 3000 различных сплавов, среди них нержавеющая сталь и сплавы стали, ковкое и литейное железо, купроникель и сплавы на основе никеля. Наиболее широко никель применяется для производства нержавеющей стали, при нанесении гальванического покрытия и получения различных сплавов на основе этого металла.

Чистый никель применяют в гальванопластике для производства бамперов и отделочных деталей автомобилей, бытовых приборов и водопроводных арматур. Никель идет также на производство никелево-кадмиевых батарей для различных источников питания, цинково-никелевых кислотных аккумуляторов, оборудования для получения солнечной энергии. Кроме того, его используют как катализатор при производстве пищевых жиров.

**Содержание в литосфере.** Никель является одним из распространенных элементов Земли, составляя около 2% ее веса, однако его массовая доля в земной коре составляет всего 0,006–0,018%. В земной коре встречается только в связанном виде. Подобно кобальту, никель присутствует в природе главным образом в соединении с мышьяком или серой. Его содержание в ультраос-

новых породах примерно в 200 раз выше, чем в кислых. В ультраосновных породах преобладающее количество никеля связано с оливинами, содержащими 0,13-0,41 % Ni. Никель проявляет сидерофильные и халькофильные свойства. Он способен изоморфно замещать железо и магний. Небольшая часть данного элемента присутствует в виде сульфидов. При повышенном содержании в магме серы возникают сульфиды никеля вместе с медью, кобальтом, железом и платиноидами. В гидротермальном процессе совместно с кобальтом, мышьяком и серой и иногда с висмутом, ураном и серебром никель образует повышенные концентрации в виде арсенидов и сульфидов никеля. Никель обычно содержится в сульфидных и мышьяксодержащих медно-никелевых рудах. Он встречается в составе следующих минералов: *никелин* (красный никелевый колчедан, *купферникель*) NiAs, *хлоантит* (белый никелевый колчедан) (Ni, Co, Fe)As<sub>2</sub>, *магнитный колчедан* (Fe, Ni, Cu)S, *гарниерит* (Mg, Ni)<sub>6</sub>(Si<sub>4</sub>O<sub>11</sub>)(OH)<sub>6</sub>·H<sub>2</sub>O и другие силикаты, *мышьяково-никелевый блеск* (*герсдорфит*) NiAsS, *пентландит* (Fe,Ni)<sub>9</sub>S<sub>8</sub> и др.

**Никель в природных водах.** Содержание растворенного никеля в незагрязненных водах суши колеблется в пределах 1-3 мкг/л, в морских водах – около 1,8 мкг/л. Под влиянием промышленного загрязнения концентрация никеля может повышаться до 10-50 мкг/л. Содержание никеля в атмосферных осадках различных регионов мира изменяется в среднем в пределах 0,11-33 мкг/л, в поверхностных водах – 0,3-46 мкг/л, в грунтовых водах – 2-89 мкг/л, в донных отложениях пресноводных водоемов – 1-140 мг/кг [46; 78; 84 и др.]. При этом предельно допустимая концентрация элемента в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 10 мкг/дм<sup>3</sup> как для морских, так и для пресных вод [32].

**Никель в почвах.** Среднее содержание никеля в почвах составляет 4·10<sup>-3</sup>%. Уровни содержания никеля в почвах определяются его содержанием в почвообразующих породах и генезисом почв. В табл. 1.17 и 1.18 представлены уровни содержания никеля в почвах различных регионов мира.

Наибольшее содержание никеля характерно для почв, образованных на ультраосновных породах. С увеличением кислотности пород содержание никеля в самих породах и в почвах, образованных на данных породах, уменьшается. Для осадочных пород характерна следующая закономерность в содержании никеля –

наиболее высокие значения отмечены в глинистых отложениях, наиболее низкие – в песчаниках. В целом распределение никеля в земной коре имеет большое сходство с распределением кобальта и железа.

Таблица 1.17

**Содержание никеля в поверхностном слое почв, мг/кг  
[45; цит. по 55]**

Страна, почва	Пределы колебаний	Среднее
<i><b>Почвы Европы</b></i>		
Австрия	6-38	21
Великобритания	—	23
Дания	—	8
ФРГ	—	19
<i><b>Почвы СНГ</b></i>		
Дерново-подзолистые почвы	6-25	—
Серые лесные почвы	11-30	—
Черноземы	20-70	—
Каштановые почвы	20-45	—
Красноземы	25-65	—
Торфяные	2-65	—
<i><b>Почвы Новой Зеландии</b></i>		
Подзолы и песчаные почвы	6-370	—
Лессовые и пылеватые почвы	3,6-44	—
Суглинистые и глинистые почвы	9-110	—
Почвы Канады	—	20

Таблица 1.18

**Содержание никеля в пахотном слое почв России, мг/кг [11; 46]**

Дерново-подзолистые	Серые лесные	Черноземы	Каштановые	Торфяные
6-25	11-30	20-72	20-45	2-65

Характер распределения никеля в почвенном профиле определяется множеством факторов, важнейшими из которых являются содержание органического вещества, глинистых минералов, оксидов железа и марганца, а также кислотность.

**Никель в биологических системах.** Содержание никеля в живом веществе составляет  $8 \cdot 10^{-5}\%$ .

В биологических системах никель встречается почти всегда в виде Ni (II). В организме человека содержится около 10 мг нике-



ля, а уровень в плазме крови заключен в довольно узких пределах, что свидетельствует о гомеостазе и, возможно, о необходимости никеля.

Низкие уровни никеля являются стимулирующими для животных. Он служит как кофактор для растительного фермента уреазы. Совместно с другими металлами активирует некоторые ферменты в организме животных, но пока необходимость никеля для человека достоверно не доказана.

Хроническая интоксикация никелем приводит к разрушению сердечной и других тканей. Причины никелевой токсичности связаны, вероятно, с блокировкой ферментов и взаимодействием данного элемента с нуклеиновыми кислотами.

### ***1.1.10. Ванадий – V (Vanadium)***

***Химические свойства.*** Ванадий – элемент 5-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы V группы) с атомной массой 50,942. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $3d^3 4s^2$ .

Ванадий – пластичный металл серебристо-серого цвета (температура плавления  $1920\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) с плотностью  $6,11\text{ г/см}^3$ . По внешнему виду похож на сталь. Химически ванадий довольно инертен. Он стоек к действию морской воды, разбавленных растворов соляной, азотной и серной кислот, щелочей. Соединения ванадия в степенях окисления +2 и +3 – сильные восстановители, в степени окисления +5 проявляют свойства окислителей.

С кислородом ванадий образует несколько оксидов:  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Оранжевый  $\text{V}_2\text{O}_5$  – кислотный оксид, синий  $\text{VO}_2$  – амфотерный, остальные оксиды ванадия – основные.

При нагревании на воздухе выше  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  ванадий поглощает кислород и становится хрупким. При  $600\text{--}700\text{ }^{\circ}\text{C}$  он интенсивно окисляется с образованием оксида  $\text{V}_2\text{O}_5$ , а также и низших оксидов. При нагревании ванадия выше  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  в токе азота образуется нитрид  $\text{VN}$  (температура кипения  $2050\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), устойчивый в воде и кислотах. С углеродом ванадий взаимодействует при высокой температуре, давая тугоплавкий карбид  $\text{VC}$  (температура плавления  $2800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), обладающий высокой твердостью. Примеси кислорода, водорода и азота резко снижают пластичность ванадия и повышают его твердость и хрупкость.

С галогенами ванадий образует довольно летучие галогениды составов  $VX_2$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ),  $VX_3$ ,  $VX_4$  ( $X = F, Cl, Br$ ),  $VF_5$  и несколько оксогалогенидов ( $VOCl$ ,  $VOCl_2$ ,  $VOF_3$  и др.).

Известны тугоплавкий карбид ванадия  $VC$  (температура плавления  $2800^\circ C$ ), нитрид ванадия  $VN$ , сульфид ванадия  $V_2S_5$ , силицид ванадия  $V_3Si$  и другие соединения ванадия.

**Использование.** Мировые запасы ванадия на месторождениях оцениваются примерно в  $14 \cdot 10^6$  т. Известны месторождения в Перу, США, ЮАР, Финляндии, Австралии, Армении, России.

Основной источник получения ванадия – железные руды, содержащие ванадий как примесь. Черная металлургия – основной потребитель элемента (до 95% всего производимого металла). Ванадий входит в состав быстрорежущей стали, ее заменителей, малолегированных инструментальных и некоторых конструкционных сталей. При введении 0,15-0,25% ванадия резко повышаются прочность, вязкость, сопротивление усталости и износоустойчивость стали. Применяют ванадий и для легирования чугуна.

Чистый металлический ванадий используют в атомной энергетике (оболочки для тепловыделяющих элементов, трубы) и в производстве электронных приборов. Его соединения применяют в химической промышленности как катализаторы, в сельском хозяйстве и медицине, в текстильной, лакокрасочной, резиновой, керамической, стекольной, фото- и кинопромышленности. Ванадий широко используется при производстве титановых сплавов; некоторые титановые сплавы содержат до 13% ванадия. В авиационной промышленности, ракетостроении и других областях техники широкое применение находят сплавы на основе ниобия, хрома и тантала, содержащие присадки ванадия. В настоящее время активно разрабатываются различные по составу жаропрочные и коррозионностойкие сплавы на основе ванадия с добавлением  $Ti$ ,  $W$ ,  $Zr$  и  $Al$ , а также сверхпроводящие сплавы и соединения ванадия с  $Ga$ ,  $Si$  и  $Ti$ .

**Содержание в литосфере.** Массовая доля ванадия в земной коре составляет  $0,9 \cdot 10^{-2} - 1,6 \cdot 10^{-2}\%$ . Это довольно распространенный, но рассеянный в породах и минералах элемент. В свободном виде в природе не встречается. Наиболее высокие средние содержания ванадия в магматических породах отмечаются в габбро и базальтах. В осадочных породах значительное накопление данного элемента отмечается в биолитах (асфальтитах, углях, битуминозных фосфатах), битуминозных сланцах, бокситах, а также в оли-

товых и кремнистых железных рудах. Важнейшими минералами ванадия являются *патронит*  $V(S_2)_2$ , *ванадинит*  $Pb_5(VO_4)_3Cl$  и некоторые другие. Его носителями являются многочисленные минералы титана (титаномагнетит, сфен, рутил, ильменит), слюды, пироксены и гранаты, обладающие повышенной изоморфной ёмкостью по отношению к ванадию.

**Ванадий в природных водах.** Содержание ванадия в незагрязненных водах составляет  $3 \cdot 10^{-8} - 2,5 \cdot 10^{-7} \%$  [2]. В воде образует устойчивые анионные комплексы  $(V_4O_{12})^{4-}$  и  $(V_{10}O_{26})^{6-}$ . В миграции ванадия существенна роль растворенных комплексных соединений его с органическими веществами. Основными источниками антропогенного поступления ванадия в природные воды являются сточные воды предприятий черной и цветной металлургии, добычи и переработки нефти. Предельно допустимая концентрация элемента в пресных водах водных объектов рыбохозяйственного назначения составляет  $1 \text{ мкг/дм}^3$  [32].

**Ванадий в почвах.** Среднее содержание ванадия в почвах составляет  $8,8 \cdot 10^{-3} \%$  (по данным А.П. Виноградова). Уровни содержания ванадия в почвах определяются его содержанием в почвообразующих породах: почвы, образованные на покровных суглинках, более богаты ванадием по сравнению с почвами, образовавшимися на морене, а почвы, развившиеся на песках, наиболее бедны этим элементом. Самые высокие концентрации ванадия (150–460 мг/кг) характерны для почв, развитых на основных породах [23]. Распределение ванадия по профилю почв тесно связано с содержанием органического вещества, которое способствует накоплению данного элемента. Кроме того, прослеживается связь ванадия с оксидами железа и титана.

Комплексы ванадия в основном анионные, но в кислой среде они электронейтральные и катионные. Различие в заряде обуславливает высокую вариацию химических свойств металла. В кислых почвах более устойчив катион ванадила  $VO_2^+$ , который прочно закрепляется гумусом. При этом больше ванадия входит в состав устойчивых гумусовых кислот, чем фульвокислот. В нейтральной среде ситуация становится более опасной, так как в этих условиях доминирует анион метаванадата  $VO_3^-$ , обладающий большей подвижностью и, как следствие, более высокой токсичностью для живых организмов [19]. При подщелачивании почв опасность ванадия возрастает [8].

В табл. 1.19 представлены уровни содержания ванадия в различных почвах. Торфянистые почвы отличаются самым низким содержанием ванадия. Суглинистые и ферралитные почвы содержат повышенное количество ванадия, при этом его концентрация в почвах превосходит содержание в материнской породе. Верхние горизонты подзолистых почв несколько обеднены ванадием в результате выщелачивания высокой интенсивности.

Таблица 1.19

**Содержание ванадия в почвах [22]**

Почвы	Среднее содержание, мг/кг	Пределы колебаний, мг/кг
Подзолы, песчаные почвы	–	10-62
Лессовые и пылеватые	57	–
Суглинистые и глинистые почвы	–	34-210
Флювисоли	18	–
Глейсоли	118	–
Редзины	–	38-85
Каштановые и бурые почвы	–	25-55
Солончаки и солонцы	88	78-99
Черноземы	–	37-125
Луговые почвы	190	85-380
Гистосоли и др. органические соли	5	–
Лесные почвы	145	–
Торфянистые почвы	–	5-22

**Ванадий в биологических системах.** Содержание ванадия в живом веществе составляет в среднем  $6 \cdot 10^{-5}\%$ .

Соединения ванадия токсичны для живых организмов, при этом наибольшей токсичностью обладают соединения пентавалентного ванадия. Так, оксид ванадия (V) чрезвычайно ядовит при попадании внутрь организма через пищеварительную систему; при вдыхании в значительной степени поражается дыхательная система. В настоящее время установлено, что ванадий способен тормозить синтез жирных кислот, подавлять образование холестерина, ингибировать ряд ферментных систем, тормозить процессы фосфорилирования и синтеза АТФ и т.д. При остром воздействии токсических доз ванадия возникают системные аллергические реакции, а также лейкопения и анемия, которые сопровождаются нарушениями основных биохимических параметров организма.

Высокое содержание элемента выявлено у некоторых морских беспозвоночных (голотурий и асцидий), у которых ванадий входит в состав белковых комплексов плазмы и форменных элементах крови и целомической жидкости. Функция элемента в организмах голотурий и асцидий до конца не ясна; разные ученые считают его отвечающим либо за перенос кислорода в организме этих животных, либо за перенос питательных веществ.

В целом роль ванадия в функционировании различных систем живых организмов в настоящее время изучена недостаточно, однако известно, что он активно участвует в окислительных и восстановительных процессах на уровне клеток, необходим для дыхания и кроветворения, формирования костной ткани и роста зубов, для осуществления репродуктивных функций и др. Поэтому данный элемент считается необходимым для обеспечения жизнедеятельности. Попадая в организм человека, ванадий депонируется в основном в костях, а также в мышечной и жировой тканях; в небольших количествах присутствует в щитовидной железе и сердечной мышце, в легких, в селезенке и почках.

### ***1.1.11. Вольфрам – W (Wolframium)***

**Химические свойства.** Вольфрам – элемент 6-й группы 6-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VI группы) с атомной массой 183,85. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $4f^{14}5d^46s^2$ . Вольфрам обладает близкими физико-механическими и химическими свойствами к молибдену.

Вольфрам – блестящий серебристо-серый металл (похож на платину), имеющий самые высокие доказанные температуры плавления и кипения (температура плавления 3422 °C) с плотностью 19,25 г/см<sup>3</sup> (URL: <https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%BE%D0%BB%D1%8C%D1%84%D1%80%D0%B0%D0%BC> – cite\_note-WebElements-2). Более высокую температуру плавления имеет только неметаллический элемент – углерод. В обычных условиях вольфрам химически стоек. При повышенных температурах реагирует с кислородом, углеродом и другими элементами. С фтором реагирует при 20 °C, с другими галогенами – при нагревании. Кислоты, за исключением плавиковой и азотной, на вольфрам не действуют. В соединениях проявляет валентность от 2 до 6. Наиболее устойчивы соединения 6-валентного Вольфрама.

Из соединений вольфрама наибольшее значение имеют: триоксид вольфрама или вольфрамовый ангидрид, вольфраматы, перекисные соединения с общей формулой  $\text{Me}_2\text{WO}_x$ , а также соединения с галогенами, серой и углеродом.

**Использование.** Мировые запасы вольфрама на месторождениях оцениваются в  $3,2 \cdot 10^6$  т. Наиболее крупными запасами обладают Казахстан, Китай, Канада и США. Известны также месторождения в Боливии, Португалии, России и Южной Корее, Армении и других странах.

Основное применение вольфрама – в качестве основы тугоплавких материалов в металлургии.

Применяют Вольфрам для легирования сталей (высоколегированная сталь, относящаяся к классу «быстрорежущая», с маркировкой, начинающейся на букву Р, практически всегда содержит вольфрам), для изготовления твердых сплавов нитей накаливания электроламп, нагревателей в электрических печах, электродов для сварки, катодов генераторных ламп, выпрямителей высокого напряжения и др.

Благодаря высокой плотности вольфрам является основой тяжёлых сплавов, которые используются для противовесов, бронебойных сердечников подкалиберных и стреловидных оперенных снарядов артиллерийских орудий, сердечников бронебойных пуль и сверхскоростных роторов гироскопов для стабилизации полёта баллистических ракет.

Высокая плотность вольфрама делает его удобным для защиты от ионизирующего излучения. Сульфид вольфрама  $\text{WS}_2$  применяется как высокотемпературная (до  $500^\circ\text{C}$ ) смазка. Некоторые соединения вольфрама применяются как катализаторы и пигменты.

**Содержание в литосфере.** Кларк вольфрама в земной коре составляет 0,0013%. Вольфрам мало распространен в природе. Встречается в природе главным образом в виде окисленных сложных соединений, образованных трехокисью вольфрама  $\text{WO}_3$  с оксидами железа и марганца или кальция, а иногда свинца, меди, тория и редкоземельных элементов. Образует собственные минералы – *вольфрамит* (вольфрамат железа и марганца  $n\text{FeWO}_4 \cdot m\text{MnWO}_4$  – соответственно, ферберит и гюбнерит) и *шеелит* (вольфрамат кальция  $\text{CaWO}_4$ ), а также содержится как примесь в минералах олова, молибдена, титана. Среднее содержание воль-

фрама в горных породах составляет, г/т: ультраосновных – 0,1, основных – 0,7, средних – 1,2, кислых – 1,9.

**Вольфрам в природных водах.** Кларковое содержание вольфрама в природных водах составляет  $1 \cdot 10^{-8}\%$  [2]. Содержится в сточных водах металлургических, металлообрабатывающих, машиностроительных, электротехнических, текстильных, лакокрасочных производств.

**Вольфрам в почвах.** Среднее содержание вольфрама в почвах составляет  $1,3 \cdot 10^{-4}\%$  (по данным А.П. Виноградова). По геохимическому поведению вольфрам очень близок к молибдену, а в биохимических процессах, как правило, наблюдается замещение молибдена вольфрамом.

Данных о распределении вольфрама в почвах немного. Так, в почвах Шотландии, развитых на различных материнских породах, содержание вольфрама колеблется от 0,68 до 2,7 мг/кг. При этом максимальные значения характерны для почв на кварцевослюдистых сланцах, а минимальные – для почв на серпентинитах [92]. В незагрязненных почвах США содержание вольфрама составляет 1,2-2,5 мг/кг [70]. В почвах Приуралья среднее содержание элемента находится в пределах 0,20 до 1,7 мг/кг, однако в гумусовых горизонтах некоторых почв вольфрам аккумулируется и до 20 мг/кг [58].

**Вольфрам в биологических системах.** Содержание вольфрама в живом веществе составляет в среднем  $1 \cdot 10^{-6}\%$ .

В настоящее время необходимость вольфрама для живых организмов не доказана. Имеются отдельные сведения о том, что данный элемент входит в состав активных центров ферментов ряда бактерий. Существуют облигатно-зависимые от вольфрама формы архебактерий-гипертермофилов, обитающие вокруг глубоководных гидротермальных источников.

В целом соединения вольфрама не являются высокотоксичными. Степень негативного действия вольфрама на здоровье человека в значительной мере обусловлена формой его соединений. Так, металлический вольфрам, карбид вольфрама и особенно ангидрит вольфрамовой кислоты ( $WO_3$ ) вызывают изменения в легких. При этом наблюдаются общие признаки отравления – недомогание, лихорадка, слабость. Гораздо более сильное поражение верхних дыхательных путей наблюдается при вдыхании пыли твердых сплавов вольфрама: развитие бронхитов, пневмосклероза,

возникновение изменений в крови. При поступлении внутрь организма с водой или пищей металлический вольфрам в кишечнике не всасывается и постепенно выводится из организма. Растворимые же соединения вольфрама могут откладываться в кишечнике, в костях, в меньшей степени в селезенке и кожных покровах, следы вольфрама обнаруживаются в почках.

### ***1.1.12. Марганец – Mn (Manganum)***

***Химические свойства.*** Марганец – элемент 7-й группы 4-го периода периодической системы элементов (по устаревшей классификации – побочной подгруппы VII группы) с атомной массой 54,938. Его атомы имеют электронную конфигурацию внешней оболочки  $4d^5 4s^2$ .

Марганец – металл серебристо-белого цвета (температура плавления составляет 1244 °C) с плотностью 7,44 г/см<sup>3</sup>. Наряду с железом и его сплавами относится к чёрным металлам. В соединениях валентность марганца обычно изменяется от 2 до 7 (+2, +3, +4, +6, +7). В зависимости от степени окисления, которую проявляет марганец, его соединения могут быть как восстановителями, так и окислителями. При этом некоторые соединения элемента проявляют амфотерные свойства. Так, основные свойства характерны для соединений, в которых марганец имеет степень окисления +2, амфотерные – +4. С увеличением степени окисления возрастают окислительные и кислотные свойства соединений марганца. Высшая степень окисления позволяет соединениям выступать в роли сильнейших окислителей, например  $KMnO_4$  и  $Mn_2O_7$ .

В свободном виде на воздухе марганец очень слабо реагирует с водой, растворяется в разбавленных кислотах. Однако по мере увеличения температуры активность металла резко возрастает. Так, он способен взаимодействовать с азотом, углеродом, галогенами, кремнием, фосфором, серой и другими неметаллами. При нагревании без доступа воздуха металл легко переходит в паробразное состояние.

***Использование.*** Мировые запасы на месторождениях марганцевой руды оцениваются в  $6,3 \cdot 10^8$  т. Более 90% из них приходится на месторождения, связанные с осадочными горными породами, остальные запасы приурочены к коре выветривания и гидротермальным источникам. 95% запасов принадлежит 11 странам ЮАР, Украине, Габону, Казахстану, Австралии, Грузии, Бразилии,



России, Китаю, Индии и Болгарии. Данные Геологической службы США показывают, что самыми большими запасами марганца обладает ЮАР (150 млн т), а второе место занимает Украина – 140 млн т. Запасы марганцевой руды в Южной Африке – это, по большей части, высокие марганцевые сорта (более чем 44% Mn), а в руде Украины сорта, как правило, ниже (меньше чем 30% Mn).

Основной потребитель марганца – черная металлургия, расходующая в среднем около 8-9 кг данного элемента на 1 т выплавляемой стали. Марганец входит во все виды чугуна и стали. Существует несколько видов сплавов, которые, благодаря марганцу, имеют уникальные свойства. Так, например, *сталь Гадфильда* настолько прочная и износостойкая, что ее используют для выплавки деталей экскаваторов, камнеперерабатывающих машин, дробилок, шаровых мельниц, броневых деталей. Марганец элемент входит в состав бронзы, латуни, образует собственный сплав с медью, который служит для изготовления турбин самолетов, лопастей и прочих деталей. Сплав 83 % Cu, 13 % Mn и 4 % Ni (*манганин*) обладает высоким электросопротивлением, мало изменяющимся с изменением температуры. Поэтому его применяют для изготовления реостатов и пр.

Диоксид марганца – обязательный окислительный элемент гальваники, его используют при создании деполяризаторов. Марганец используется в производстве стекла и в керамической промышленности; в красильной и полиграфической промышленности; в сельском хозяйстве и т.д. Многие соединения марганца нужны для осуществления органических синтезов различных веществ. Соединения марганца также широко используются как в тонком органическом синтезе ( $MnO_2$  и  $KMnO_4$  в качестве окислителей), так и промышленном органическом синтезе (компоненты катализаторов окисления углеводородов).

Перманганат калия (или марганцовка) применяется в медицине в качестве сильного обеззараживающего средства.

**Содержание в литосфере.** Кларк марганца в литосфере составляет около 0,1%. Известны следующие минералы марганца: *пирролюзит*  $MnO_2 \cdot xH_2O$ , самый распространённый минерал (содержит 63,2 % марганца); *манганит* (бурая марганцевая руда)  $MnO(OH)$  (62,5 % марганца); *браунит*  $3Mn_2O_3 \cdot MnSiO_3$  (69,5 % марганца); *гаусманит*  $(Mn^{II}Mn_2^{III})O_4$ ; *родохрозит* (марганцевый шпат, малиновый шпат)  $MnCO_3$  (47,8 % марганца); *псиломелан*

$m\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (45-60 % марганца); *пурпурит*  $\text{Mn}^{3+}[\text{PO}_4]$ , (36,65 % марганца).

Содержание марганца увеличивается от кислых (600 г/т) к основным породам (2,2 кг/т). Сопутствует железу во многих его рудах, однако встречаются и самостоятельные месторождения марганца. Марганец, рассеянный в горных породах, вымывается водой и уносится в Мировой океан. При этом его содержание в морской воде невелико ( $10^{-7} - 10^{-6}\%$ ), а в глубоких местах океана его концентрация возрастает до 0,3 % вследствие окисления растворённым в воде кислородом с образованием нерастворимого в воде оксида марганца, который в гидратированной форме ( $\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ) и опускается в нижние слои океана, формируя так называемые железомарганцевые конкреции на дне, в которых количество марганца может достигать 45 % (также в них имеются примеси меди, никеля, кобальта). Такие конкреции могут стать в будущем источником марганца для промышленности.

**Марганец в природных водах.** Кларковое содержание марганца в морских и океанических водах составляет  $2 \cdot 10^{-8} - 5,5 \cdot 10^{-7}\%$ , в речных водах –  $2,8 \cdot 10^{-6} - 7,7 \cdot 10^{-4}\%$  [2]. В поверхностные воды марганец поступает в результате выщелачивания железомарганцевых руд и других минералов, содержащих марганец. Значительные количества элемента поступают в процессе разложения водных животных и растительных организмов, особенно синезеленых, диатомовых водорослей и высших водных растений. Соединения марганца выносятся в водоемы со сточными водами марганцевых обогатительных фабрик, металлургических заводов, предприятий химической промышленности и с шахтными водами. Предельно допустимая концентрация двухвалентного марганца ( $\text{Mn}^{2+}$ ) в водных объектах рыбохозяйственного назначения составляет 10 мкг/дм<sup>3</sup> для пресных вод и 50 мкг/дм<sup>3</sup> для морских вод [32].

Основные формы миграции соединений марганца в поверхностных водах: взвеси, состав которых определяется, в свою очередь, составом пород, дренируемых водами; коллоидные гидроксиды металлов и сорбированные соединения марганца. Большое значение в миграции данного элемента в растворенной и коллоидной формах имеют органические вещества и процессы комплексообразования марганца с неорганическими и органическими лигандами.  $\text{Mn}(\text{II})$  образует растворимые комплексы с бикарбонатами и

сульфатами. Комплексы марганца с ионом хлора встречаются редко. Комплексные соединения  $Mn(II)$  с органическими веществами (аминами, органическими кислотами, аминокислотами и гумусовыми веществами) обычно менее прочны, чем аналогичные соединения с другими переходными металлами.  $Mn(III)$  в повышенных концентрациях может находиться в растворенном состоянии только в присутствии сильных комплексообразователей,  $Mn(VII)$  в природных водах не встречается.

К факторам, определяющим изменения концентраций марганца в природных водах, можно отнести соотношение между поверхностным и подземным стоком, интенсивность потребления его при фотосинтезе, разложение фитопланктона, микроорганизмов и высшей водной растительности, а также процессы осаждения его на дно водных объектов. В связи с этим концентрация марганца в поверхностных водах подвержена сезонным колебаниям.

**Марганец в почвах.** Среднее содержание марганца в почвах составляет  $8,5 \cdot 10^{-2}\%$  (по данным А.П. Виноградова), он относится к широко распространенным в литосфере и почвах элементам. Марганец присутствует в почвах в виде оксидов и гидроксидов, осажденных как на почвенных частицах, так и в виде конкреций различного диаметра и отдельных примазок.

Наиболее высокие содержания марганца отмечаются в почвах, развитых на основных породах, в почвах, богатых железом и/или органическим веществом, а также в почвах аридных и семиаридных районов. Марганец может накапливаться в различных почвенных горизонтах, особенно в обогащенных оксидами и гидроксидами железа, однако обычно данный элемент аккумулируется в верхнем слое почв вследствие его фиксации органическим веществом.

Колебания содержания марганца в почвах в глобальном масштабе происходят в пределах 10-9000 мг/кг (табл. 1.20).

Значение соединений марганца для состояния почв весьма велико, поскольку он не только жизненно необходим для живых организмов, но и контролирует поведение ряда других питательных микроэлементов. Кроме того, марганец оказывает существенное влияние на некоторые свойства почв, в частности на равновесие системы  $Eh - pH$ . Соединения  $Mn$  способны быстро окисляться и восстанавливаться в изменчивых условиях почвенной среды. Окислительные условия могут заметно снижать доступность мар-

ганца и связанных с ним питательных веществ, тогда как восстановительные условия способствуют увеличению их доступности для растений, иногда даже до токсичных значений. В хорошо дренируемых почвах растворимость марганца всегда возрастает с увеличением кислотности почв. Однако способность Mn образовывать анионные комплексы и комплексы с органическими лигандами может приводить к увеличению его растворимости и в щелочных интервалах pH [22].

Таблица 1.20

**Содержание марганца в поверхностном слое почв различных стран, мг/кг сухой массы [22]**

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее
Подзолы и песчаные почвы	Австралия	900-1000	—
	Австрия	9-59	—
	Болгария	451-883	—
	Норвегия	—	165
	Германия	25-200	—
	Новая Зеландия	1200-1900	—
	Польша	15-1535	—
	Россия	135-310	217
Лессовые и пылеватые почвы	Германия	775-1550	—
	Новая Зеландия	1600-1800	—
	Польша	110-1060	470
	Россия	—	370
Суглинистые и глинистые почвы	Австрия	107-133	—
	Германия	500-1500	—
	Мали	75-600	—
	Новая Зеландия	670-9200	—
	Польша	45-1065	420
	Россия	270-1300	475
Почвы на ледниковой морене Флювисоли	Дания	—	268
	Австрия	152-1030	554
	Индия	350-780	—
	Мали	165-250	—
	Польша	150-1965	1085
	Россия	—	240
Глейсоли	Австралия	1200-1900	—
	Австрия	—	765
	Великобритания	—	530
	Мадагаскар	900-2650	—
	Норвегия	—	80
	Польша	85-890	495
	Россия	—	190

Почвы	Страна	Пределы коле- баний	Среднее
Рендзины	Австрия	—	1315
	Польша	50-7750	440
	Германия	—	425
Каштановые и бурые почвы	Австралия	850-3150	—
	Австрия	253-1675	511
	Болгария	2190-3907	—
	Индия	924-2615	—
	Россия	390-580	460
Ферральсоли	Австралия	1350-4250	—
	Индия	925-2065	—
	Мадагаскар	850-3400	—
	Испания	10-315	—
Солончаки и солонцы	Мадагаскар	—	850
	Россия	265-1100	645
Черноземы	Польша	380-700	560
	Россия	340-1100	745
Луговые почвы	Россия	690-1250	950
Гистосоли и другие органические соли	Канада	240-540	338
	Дания	43-200	100
	Польша	20-2200	150
	Россия	510-1465	1005
Лесные почвы	Китай	—	840
	Венгрия	120-600	—
	Россия	—	710
Разные типы почв	Австрия	190-600	388
	Канада	80-850	325
	Дания	—	279
	Великобритания	70-8423	1055
	Германия	520-1800	—
	Мадагаскар	680-3500	—
	Румыния	194-1870	755

**Марганец в биологических системах.** Содержание марганца в живом веществе составляет в среднем  $9,6 \cdot 10^{-3}\%$ .

Марганец принадлежит к числу жизненно необходимых для живых организмов элементов. В физиологических процессах участвует двухвалентный и трехвалентный марганец,  $Mn(II)$  и  $Mn(III)$ . Физиологическая роль марганца огромна. Он участвует в регулировании всасывания многих полезных веществ, в частности витаминов  $B_1$ ,  $B_4$ ,  $C$ ,  $E$ . Входит в состав многих ферментных систем, обеспечивает метаболизм углеводов, белков и липидов. В ходе утилизации белков под действием марганца происходит их

расщепление с образованием конечных азотистых продуктов, мочевины и креатинина. Марганец способствует расщеплению липидов, препятствуя тем самым отложению жировых масс в подкожном слое; снижению образования низкоплотного холестерина и его отложению на стенках сосудов в виде атеросклеротических бляшек; предотвращению жировой инфильтрации печени (жировому гепатозу). Кроме того, Mn осуществляет депонирование гликогена в печени и в скелетных мышцах. Оказывает инсулиноподобное действие, способствуя транспорту глюкозы внутрь клетки и ее последующему расщеплению с образованием АТФ. Именно поэтому он сосредоточен главным образом в митохондриях. Марганец обуславливает распространение нервных импульсов, формирование хрящей и укрепление костей. Вместе с медью он участвует в кроветворении, стимулирует свертывание крови. Марганец увеличивает выработку гормонов щитовидной железой.

Избыточное накопление марганца в организме сказывается, в первую очередь, на функционировании центральной нервной системы, а также сердечно-сосудистой и гепатобилиарной систем. Высокие концентрации элемента способны вызвать аллергический и мутагенный эффекты.

При пероральном поступлении марганец относится к наименее ядовитым микроэлементам. Отравление людей наблюдается в основном в случаях хронической ингаляции больших количеств марганца на производстве. Оно проявляется в виде тяжёлых нарушений психики. Чтобы развилась клиническая картина хронического отравления марганцем, обычно требуется несколько лет.

## **1.2. Миграционная способность тяжелых металлов в почвах и сопредельных средах**

Изучение закономерностей распределения химических элементов в природных средах, а также контроль за содержанием их соединений невозможно без знания факторов, определяющих подвижность данных элементов. Поведение металлов в экосистемах во многом зависит от специфичности миграционных форм и вклада каждой из них в общую концентрацию элементов. Для понимания миграционных процессов и оценки токсичности ТМ недостаточно определить только их валовое содержание. Необходимо дифференцировать формы металлов в зависимости от химического состава и физической структуры: окисленные, восстановлен-

ные, метилированные, хелатированные и др. Наибольшую опасность представляют лабильные формы, которые характеризуются высокой биохимической активностью и интенсивно накапливаются в биологических средах. В табл. 1.21 представлены основные биогеохимические свойства тяжелых металлов.

*Таблица 1.21*

**Биогеохимические свойства тяжелых металлов [41]**

<b>Свойства</b>	<b>Cd</b>	<b>Co</b>	<b>Cu</b>	<b>Hg</b>	<b>Ni</b>	<b>Pb</b>	<b>Zn</b>
Биохимическая активность	В	В	В	В	В	В	В
Токсичность	В	У	У	В	У	В	У
Канцерогенность	-	В	-	-	В	-	-
Обогащение аэрозолей	В	Н	В	В	Н	В	В
Минеральная форма распространения	В	В	Н	В	Н	В	Н
Органическая форма распространения	В	В	В	В	В	В	В
Подвижность	В	Н	У	В	Н	В	У
Тенденция к биоаккумуляции	В	В	У	В	В	В	У
Эффективность накопления	В	У	В	В	У	В	В
Комплексообразующая способность	У	Н	В	У	Н	Н	В
Склонность к гидролизу	У	Н	В	У	У	У	В
Растворимость	В	Н	В	В	Н	В	В
Время жизни	Н	В	В	Н	В	Н	В

*Примечание: В – высокая, У – умеренная, Н – низкая.*

Известно, что миграционная способность химических элементов обусловлена наличием различных типов геохимических барьеров, способствующих их осаждению и накоплению. Факторы, виды и типы миграции элементов, а также типы геохимических барьеров подробно описаны в главе 5.

В атмосферном воздухе тяжелые металлы присутствуют в форме органических и неорганических соединений в виде пыли и аэрозолей, а также в газообразной форме (ртуть). При этом аэрозоли Pb, Cd, Cu и Zn состоят преимущественно из частиц диаметром 0,5-1 мкм, а аэрозоли Ni и Co – из крупнодисперсных частиц – более 1 мкм, которые образуются в основном при сжигании дизельного топлива. Ртуть в атмосферном воздухе существует в основном в элементной форме – 90-97%. При этом вклад антропогенных факторов в уровни содержания элемента в воздушной среде составляет в среднем 30-50% [29].

Источниками металлов в поверхностных пресных водах служат литосфера, атмосфера и почвенный покров. Разнообразие типов горных пород, почв и физико-географических условий в значительной мере формирует существующую природную изменчивость химического состава пресноводных экосистем. Существенным (а для ряда элементов – ведущим) фактором, влияющим на содержание и распределение металлов в гидросфере, является антропогенное загрязнение. В водных средах тяжелые металлы присутствуют в трех формах: взвешенной, коллоидной и растворенной, последняя из которых представлена свободными ионами и растворимыми комплексными соединениями с органическими и неорганическими лигандами (рис. 1.1).



Рис. 1.1. Формы миграции металлов в природных водах [26]



Основными механизмами поступления металлов из атмосферы на поверхность почвы являются осаждение с атмосферными осадками и сухие выпадения. Следует отметить, что в атмосферных осадках, как правило, преобладают водорастворимые формы ТМ, что, вероятно, обусловлено наличием в атмосфере оксидов серы и азота, способствующих образованию растворимых солей данных металлов (главным образом сульфатов и нитратов). Ртуть представлена в атмосферных осадках элементной формой, органическими соединениями и неорганическими производными. Наибольшее количество ртути в осадках содержится в виде металлоорганических соединений.

Валовое содержание металлов в естественных незагрязненных почвах обусловлено рядом факторов, основными из которых являются направленность и интенсивность процессов почвообразования, а также их содержание в материнской породе. Ведущую роль в формировании количественных уровней данных элементов играют генезис, петрохимия и фациальные различия материнского субстрата. Кроме того, содержание металлов в почве связано с реакцией среды, количеством в почве органического вещества, биологическим круговоротом элементов, механическим составом, с процессами миграции в почвенно-грунтовой слое и с неоднородностью видового состава растительного покрова [5; 7; 24; 49; 56; 61 и др.].

### *1.2.1. Миграция металлов в почвах*

При анализе многочисленных экспериментальных данных становится очевидным факт высокой природной вариабельности содержания химических элементов даже в пределах одного почвенного типа, что обусловлено прежде всего геохимическими и географическими особенностями регионов формирования почв. Часто диапазон концентраций металлов в одном и том же типе почв различных территорий перекрывает их разброс в совершенно разных по генезису и свойствам почвах, что делает выявление четких различий в содержании данных элементов по почвенным типам достаточно проблематичным. Кроме того, задача осложняется глобальными масштабами антропогенного загрязнения, затрудняющего изучение естественного распределения тяжелых металлов в почвах.

Направление и интенсивность миграционных процессов тяжелых металлов в почвах определяется целым рядом факторов,

важнейшими из которых являются окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства почв, содержание в них органического вещества, гранулометрический состав, а также водно-тепловой режим и геохимический фон региона. Передвижение соединений металлов в почвах может происходить с жидкостью и суспензией, при помощи корней растений или почвенных микроорганизмов. Адсорбция металлов корнями растений приводит к обеднению нижней части гумусового горизонта почвы данными элементами и обогащению верхней его части вследствие разложения растительных остатков.

Перераспределению металлов по профилю способствует и активность почвенных организмов. При этом одним из наиболее значимых миграционных процессов является миграция в жидкой фазе, так как большинство металлов попадает в почву в форме растворимых соединений или в виде суспензий, и фактически все взаимодействия между металлами и компонентами почвы происходят на границе жидкой и твердой фаз. По степени подвижности в жидкой фазе почв выделяют три основные формы: предколлоидную нерастворимую (взвесь лизиметрических вод), коллоидную и частично растворимую. Тяжелые металлы во взвешенном веществе могут быть в составе алюмосиликатного материала (акцессорные и адсорбированные), в форме минеральных соединений (гидроксидов), в составе органоминеральных *ГК* и *ФК*-комплексов,

а также в форме сложных комплексов переменного состава, образующихся в результате сорбции глинистыми минералами и гидроксидами гумусовых и металлоорганических соединений. Возможными соединениями коллоидной группы ТМ могут быть минеральные, органические и органо-минеральные формы. В составе органо-минеральных соединений металлы могут присутствовать в форме комплексных хелатных соединений или сложных металлоорганических комплексов переменного состава, образующихся в результате сорбции металлов коллоидным органическим веществом, а также образованных гидроксидами железа, марганца, алюминия и сорбированными на них молекулами *ГК* и *ФК*. Возможными соединениями истинного раствора могут быть простые и комплексные ионы и молекулы, в том числе органо-минеральные хелатирующие [3; 56]. Учитывая преимущественно фульватный состав почвенных вод и устойчивость *ФК*-соединений к биологическому и химическому разрушению, наиболее вероятно, что ор-

гано-минеральные комплексы тяжелых металлов большей частью представлены *ФК*-комплексами.

К механизмам закрепления ТМ почвой относятся: обменная адсорбция на поверхности глин и гумуса, формирование комплексных соединений с гумусом, адсорбция и окклюзия гидратированными окислами алюминия, железа, марганца и др., а также формирование нерастворимых соединений, особенно при восстановлении. Направленность и интенсивность данных процессов определяются как химическими характеристиками самих металлов, так и составом и свойствами почв, а также факторами внешней среды [71; 88]. При этом необходимо отметить, что в почвах, где уровень загрязнения намного выше их способности к адсорбции металлов, процессы осаждения и растворения начинают играть ведущую роль.

К основным физико-химическим факторам, контролирующим подвижность металлов, относятся следующие характеристики почвы:

- кислотно-основные условия;
- окислительно-восстановительные условия;
- гранулометрический состав;
- количество органического вещества.

Влияние *кислотно-основных условий* на степень подвижности металлов в почве весьма значительно, что обусловлено их участием в определении формы нахождения соединений элементов, а также знака и величины заряда их частиц в растворе. От того, в какой форме – в форме катиона, аниона или нейтральной частицы – находится элемент в растворе, зависит его количество, удерживаемое почвой, а также прочность данной связи. Значение рН почвенного раствора – один из наиболее важных параметров, определяющих величину сорбции ионов тяжелых металлов. Многочисленные исследования показывают, что наиболее прочно ионы большинства тяжелых металлов закрепляются в почве при нейтральных и слабощелочных значениях рН, так как ионы водорода при высокой концентрации в среде создают конкуренцию для металлов в процессе сорбции, в слабощелочных условиях возрастает устойчивость органо-минеральных комплексов.

При уменьшении рН увеличивается растворимость соединений большинства элементов, в том числе Pb, Cd, Cu, Zn, Ni, Mn, Fe, Co, а следовательно, и их мобильность в системе твердая

фаза – раствор [64; 83]. Другие элементы, в том числе Мо, мобилизуется в щелочных почвах; в кислых условиях они переходят в слаборастворимые соединения. J. Esser и N. Bassam [68], исследуя подвижность кадмия в аэробных почвенных условиях, нашли, что в интервале pH 4-6 подвижность данного элемента определяется ионной силой раствора, при pH 6 ведущую роль приобретает сорбция окислами марганца. Растворимые органические соединения, по мнению авторов, формируют только слабые комплексы с кадмием и влияют на его сорбцию только при pH 8. Увеличение концентрации ионов водорода влечет за собой переход слабо растворимых соединений свинца в более растворимые, кроме того, при этом уменьшается устойчивость свинцово-гумусовых комплексов [48; 89].

Увеличение устойчивости комплексов свинца с фульвокислотами и гуминовыми кислотами нашло подтверждение в детальных исследованиях E.E. Hildebrand и W.E. Blume [72]. T. Takamatsu и T. Yoshida [90] установили наибольшие значения констант устойчивости для комплексов меди, свинца и кадмия с гуминовой кислотой при pH 5, а K. Kitagishi и I. Yamane [73] для комплексов цинка и никеля – при pH 7. Исследования Г.В. Мотузовой и др. [30] показывают, что цинк из кислых растворов поглощается преимущественно ионнообменно. При pH выше 6,5 сорбированное количество данного элемента превышает емкость поглощения почвами катионов, в этих условиях выпадает гидроксид цинка.

Влияние pH на устойчивость соединений ТМ с органическим веществом можно проиллюстрировать на примере рядов стабильности комплексов металлов с фульвокислотами [34]:

при pH=3 Cu>Ni>Co>Pb>Ca>Zn>Mn>Mg;

при pH=4 Ni>Co>Pb>Cu>Zn>Mn>Ca>Mg.

Что касается влияния **окислительно-восстановительных условий**, то рядом работ установлена общая для большинства ТМ закономерность – доля их подвижных соединений максимальна при пониженном окислительно-восстановительном потенциале [66; 76].

Велика зависимость поведения металлов в почвах от **гранулометрического состава**, прежде всего от содержания глинистых минералов и полуторных окислов, способных удерживать их в результате ионного обмена, хемосорбции, осаждения и окклюзии. В целом обменная емкость различных типов глинистых минералов изменяется в следующей последовательности: монтмориллонит,

вермикулит > иллит, хлорит > каолинит > галлуазит. Способность глин связывать ионы металлов коррелирует и их емкостью обмена – чем больше емкость, тем больше и количество адсорбированных катионов. По величине максимального насыщения Cu, Zn, Mn, Pb и Hg минералы образуют убывающий ряд: гидроксид алюминия > бентонит > гидромусковит > каолинит. Однако прочность фиксации при этом различна. Так, монтмориллонит поглощает большее количество металлов, чем каолинит, но прочность связи меньше.

Накопленные к настоящему времени многочисленные данные свидетельствуют о большой роли **органического вещества почв** в миграционных процессах ТМ. Так, работы В.С. Аржановой и П.В. Елпатьевского [3] показывают, что преобладающая часть тяжелых металлов (63-90%) от исходного количества в лизиметрических водах связана с водорастворимым органическим веществом. При этом способностью к образованию комплексов с ТМ обладают как высокомолекулярные, так и низкомолекулярные фракции органического вещества. Последние – основной комплексообразующий компонент для цинка, кадмия и марганца, тогда как свинец и медь наиболее активно связываются высокомолекулярными фракциями органического вещества.

Начальным этапом формирования внутрипочвенного стока являются растворы гумусового горизонта, характеризующиеся преобладанием истинно растворимых форм для всех классов ландшафтов – природных и техногенных. Инфильтрация через нижележащие горизонты сопровождается выведением органического вещества и связанных с ним металлов из раствора и усложнением форм миграции элементов. Наиболее интенсивен этот процесс для металлов, ассоциированных с высокомолекулярными фракциями растворимого органического вещества – для Pb и Cu, мигрирующих в основном в составе коллоидной и взвешенной форм. В то же время комплексообразование Zn, Cd и Mn, в основном низкомолекулярными фракциями, обуславливает низкую долю сложных форм этих элементов и преимущественную миграцию в составе истинных растворов.

Поскольку водная миграция ТМ и трансформация их миграционных форм тесно связаны с органическим веществом, то естественно было бы ожидать, что и закрепление металлов в почвенном профиле также в значительной степени должно контролироваться процессами трансформации органического вещества и про-

цессами, определяющими подвижность органических и органо-минеральных соединений. Переход тяжелых металлов из раствора, то есть их закрепление, происходит в процессе коагуляции частиц из суспензии, осаждения, адсорбции и диффузии в твердом состоянии (проникновение в кристаллическую решетку). Изучению данного вопроса посвящено множество исследований, на основании чего получены определенные закономерности закрепления ТМ в почвах, однако следует отметить, что полученные выводы часто весьма разноречивы. Согласно М.А. Elliott и С.М. Denneny [67], почвенные компоненты по их роли в адсорбции кадмия образуют следующий ряд: глинистая фракция > органическое вещество > окислы железа. По мнению G.A. Reaves и M.L. Berrow [85], P.O. Scokart и K. Mceus-Verdinne [86], для свинца, в отличие от кадмия, более значительную роль играет органическое вещество, а также окислы железа, марганца и алюминия по сравнению с глинистыми минералами. В почвах и горизонтах, богатых органическим веществом, фиксация свинца, кадмия и цинка определяется в основном соединениями гумуса, в почвах малогумусных и минеральных горизонтов – глинистыми минералами и полуторными окислами [62; 69; 75; 80]. Однако специфика условий формирования некоторых почв может приводить к изменениям данных закономерностей.

Уровень концентрации тяжелых металлов в водном экстракте, находящемся в равновесии с твердой фазой почвы, может дать ответ: находятся ли металлы в почве в виде самостоятельных твердофазных соединений (оксиды, гидроксиды, карбонаты, фосфаты и др.) либо они не образуют отдельных твердых фаз осадков, а адсорбированы основными почвенными компонентами (минералами, гумусом, оксидами и гидроксидами Fe, Mn и Al). В первом случае уровень концентрации будет определяться равновесием реакции осаждения-растворения труднорастворимого соединения и соответствовать растворимости этого соединения. Константы равновесий реакций осаждения-растворения определены экспериментально или рассчитаны из величин свободных энергий образования для многих соединений ТМ и однозначно определяют именно этот единственный процесс, хотя и несколько варьируют для данного осадка в зависимости от степени его окристаллизованности [12].

Как правило, в большинстве почв растворы недосыщены по отношению к труднорастворимым соединениям, поэтому ведущими

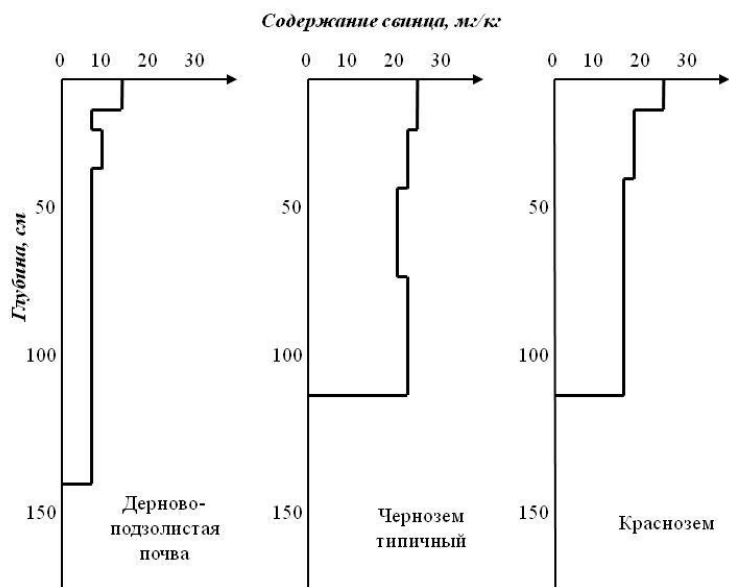
ми в закреплении металлов будут процессы адсорбции. При этом свинцу специфическая адсорбция свойственна в большей степени, чем кадмию и цинку, – селективность поглощения свинца выше примерно в 1000 раз. Только при содержании в почвах больших количеств тяжелых металлов они будут осаждаться в виде самостоятельных твердофазных соединений. Данные выводы согласуются и с проведенными нами исследованиями процессов поглощения тяжелых металлов дерново-подзолистой почвой и черноземом [54]. В кислой дерново-подзолистой почве обнаружено высокое содержание подвижных соединений цинка, свинца, меди, никеля и цинка, для чернозема характерна гораздо меньшая подвижность данных элементов. Одновременное присутствие в почве цинка, свинца и кадмия приводит к повышению мобильности цинка и кадмия, что, по-видимому, объясняется увеличением конкуренции ТМ за активные центры в процессе взаимодействия их с почвами. Подвижность свинца при этом не изменяется [51; 52].

При оценке внешних факторов, воздействующих на миграцию химических элементов в почвах, необходимо отметить значительную роль форм рельефа и гидрологического режима, которые определяют интенсивность внутрипочвенного и поверхностного стока и сезонные изменения запасов влаги. Однако помимо природных факторов следует учитывать и то огромное воздействие, которое оказывает на природные среды хозяйственная деятельность человека.

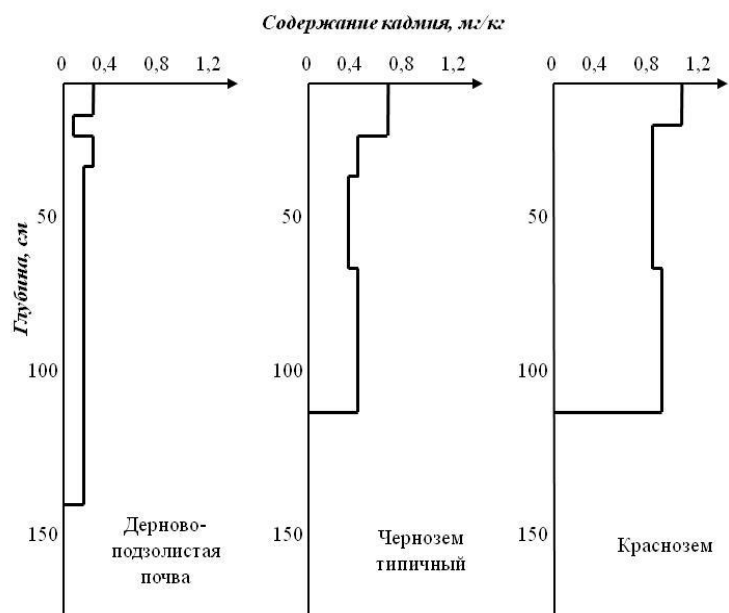
Результатом совокупного действия различных механизмов миграции тяжелых металлов являются различия в характере профильного распределения элементов.

Процессы изменения валового содержания ТМ по профилю естественных незагрязненных почв обусловлены содержанием элементов в материнской породе и определяются генезисом, петрохимией и фациальными различиями материнского субстрата и процессами почвообразования. Распределение свинца и кадмия по профилю дерново-подзолистой почвы (Московская обл.), чернозема типичного (Курская обл.) и краснозема (Западная Грузия – Аджария) показано на рис. 1.2 и 1.3 [53]; закономерности изменения содержания свинца по профилю солонцов, луговых и светлокаштановых почв (Астраханская обл.) – на рис. 1.4 [6].

Для дерново-подзолистой почвы, как для свинца, так и для кадмия, характерен вынос данных элементов из подзолистого горизонта и накопление в нижележащем иллювиальном горизонте.

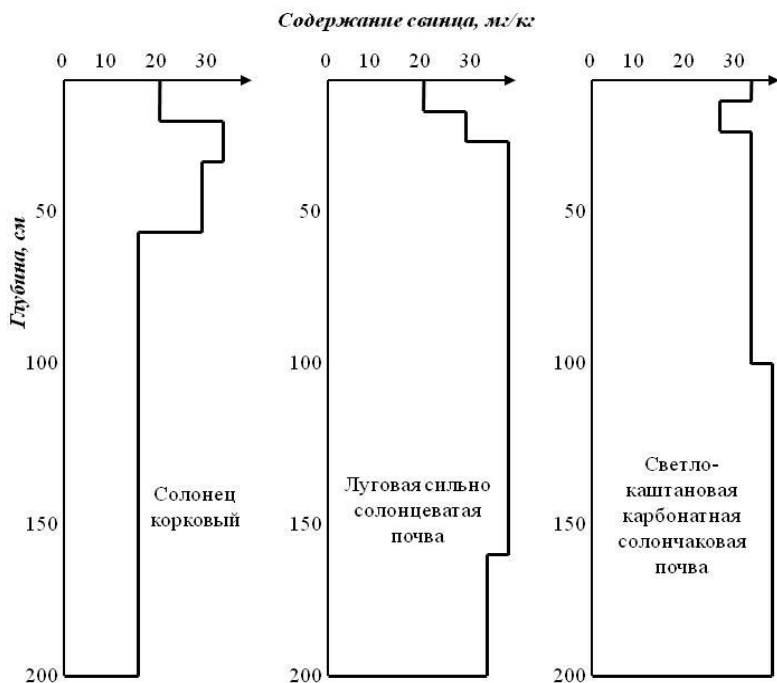


**Рис. 1.2.** Распределение свинца по профилю разных типов почв



**Рис. 1.3.** Распределение кадмия по профилю разных типов почв





**Рис. 1.4. Распределение свинца по профилю разных типов почв Астраханской области**

Таким образом, образуется два максимума содержания элементов в данном типе почвы. Чернозему присущ один ярко выраженный максимум – верхняя часть гумусового горизонта, хотя и нижняя часть профиля содержит достаточное количество металлов. Закономерности распределения свинца и кадмия в красноземе различны в силу обогащенности красноцветной коры выветривания кадмием – она содержит около 1,0 мг/кг Cd. Поэтому для свинца прослеживается один максимум – в гумусовом горизонте, а для кадмия – два: гумусовый горизонт и нижняя часть профиля.

В корковых солонцах наблюдается один ярко выраженный максимум содержания Pb в гумусово-элювиальном горизонте; в луговой сильносолонцеватой почве максимум отмечается в горизонтах  $B_{Na}$  и  $AB_{Na}$ ; в светло-каштановой почве при некотором накоплении свинца в верхней части гумусового горизонта происходит его вынос в нижележащие иллювиальные горизонты.

### *1.2.2. Формы нахождения металлов в почвах*

Поступая в почву с пылью автодорог, промышленных предприятий, осадками сточных вод, удобрениями, соединения тяжелых металлов подвергаются изменениям под действием физико-химических и биологических факторов. Скорость и степень растворения будут зависеть как от свойств самих соединений, так и от процессов, протекающих в почве. В итоге содержание металлов в почвенном растворе приближается к термодинамическому равновесию с природными почвенными органическими и минеральными компонентами.

Направление и интенсивность путей трансформации соединений тяжелых металлов можно наметить, используя сведения о химической устойчивости индивидуальных соединений металлов, а также информацию по изучению взаимодействия элементов с разными компонентами почв. Известно, что почвы – сложные гетерогенные и полидисперсные природные системы, в которых одновременно происходит множество взаимосвязанных процессов на различных компонентах почвенного комплекса. Выделение одного из них способно нарушить природное равновесие, однако полученные результаты позволяют приблизительно интерпретировать состояние металлов в реальных почвах.

В условиях загрязнения почва проявляет свои буферные способности, переводя водорастворимые соединения металлов в труднорастворимые формы, а труднорастворимые – в более мобильные, то есть прослеживается конвергенция поступивших соединений элементов, их превращение в соединения, свойственные самой почве конкретного состава и свойств. Следует иметь в виду, что буферная способность почвы не беспредельна, и с ростом экзогенных концентраций элементов постепенно увеличивается количество и тех форм, в которых они поступают в почву.

Поступающие в почву в составе осадков сточных вод металлосодержащие органические комплексы в начальный период высокорастворимы [63]. Степень растворимости при этом обусловлена устойчивостью комплексов к замещению основными конкурирующими ионами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{H}^+$  и устойчивостью лиганда к разложению микроорганизмами [93]. Разрушение комплекса может привести к заметному снижению растворимости металлов за счет процессов гидролиза, осаждения и обменных реакций с компонентами почвенного поглощающего комплекса. Часть ионов, выделившихся при разрушении первоначального комплекса, взаимодействуя с

органическими лигандами, образует другие комплексы разной устойчивости [38].

Соединения металлов в виде окислов, образующихся при сжигании топлива и высокотемпературной обработке руд цветных металлов, попадая с газовыми выбросами в почву, в значительной степени труднорастворимы. Однако высокие содержания металлов в частицах пыли, их малый размер могут быть причинами большой растворимости в почвенном растворе [63].

Большой интерес и значение при изучении форм соединений металлов в почвах представляет их равновесная концентрация в водной вытяжке. Водорастворимые соединения ТМ являются наиболее токсичными для растений, так как именно эта группа соединений поглощается растениями в первую очередь.

Многочисленными исследованиями установлена общая для большинства почв закономерность в содержании различных групп соединений тяжелых металлов, а именно: высокая кислотность почв, низкое содержание органического вещества и тонкодисперсной фракции способствует высокому содержанию подвижных соединений ТМ (в том числе обменных и водорастворимых). Так, в исследованиях, проведенных Н.А. Черных (1995 г.) [52], содержание подвижных соединений металлов (переходящих в ацетатно-аммонийный буферный раствор с  $\text{pH} = 4,8$ ) в кислой дерново-подзолистой загрязненной почве составило: для свинца – 42-67%, для кадмия – 90-96%, для цинка – 57-71%, для меди – 40-62% от общего содержания. В черноземе типичном, также подверженном загрязнению, количество подвижных соединений данных элементов значительно меньше – 20-42%, 44-48%, 46-65% и 20-37 % соответственно. Кроме того, полученные в ходе исследований данные прекрасно иллюстрируют тот факт, что мобильность металлов в почве в большой степени обусловлена химическими свойствами самих элементов. В частности, подвижность кадмия и цинка намного выше, чем свинца и меди.

Весьма интересны, с точки зрения изучения разных форм соединений металлов в почвах, исследования, проведенные Л.В. Переломовым (2001 г.) [39], который провел фракционирование соединений марганца, цинка и свинца в двух типах почв Тульской области – серых лесных и аллювиальных почвах. Автором было выделено пять фракций металлов, связанных с разными компонентами почв: обменная (Ex); экстрагируемая ацетатом натрия при  $\text{pH} 5$  (AcNa); связанная с гидроксидами Fe и Mn (Ox); связанная с ор-

ганическим веществом (Or); остаточная (Rs). Анализ полученных данных показывает, что в ненарушенных серых лесных почвах максимальное количество марганца содержится в форме собственных гидроксидов и связано с гидроксидами железа. Наибольшее количество цинка находится в остаточной форме (в составе первичных и глинистых минералов), свинца – во фракции, связанной с гидроксидами Fe и Mn, и остаточной. Наиболее подвижным из рассмотренных элементов в изучаемых почвах является марганец.

Трансформация экзогенных соединений металлов в почве весьма активно происходит во времени. Так, через 8 мес. после поступления в дерново-подзолистую почву ZnO наблюдалось резкое повышение содержания подвижных соединений элемента (от 78,3 до 877 мг/кг в водной вытяжке при общем содержании 2000 мг/кг), через два года с момента поступления было обнаружено 150 мг/кг, через десять лет – 114 мг/кг [51]. То есть со временем произошло закрепление водорастворимых соединений цинка. В общем виде трансформация оксидов ТМ в почвах представляет собой суммарный процесс следующих изменений: растворения оксидов вследствие их неустойчивости в почвенных условиях, адсорбции катионов металлов компонентами твердой фазы почв с преобладанием специфического типа адсорбции в области низких концентраций, образования новых твердофазных осадков при поступлении очень высоких концентраций металлов.

При поступлении металлов (Zn, Pb, Cu, Cd) в форме водорастворимых солей (нитратов, сульфатов и др.) через год наблюдалось резкое уменьшение содержания их подвижных соединений, через два года – некоторое повышение; дальнейшая трансформация привела к установлению подвижного равновесия между различными формами соединений ТМ в почве.

Таким образом, многочисленные исследования свидетельствуют о том, что форма поступления элемента в почву влияет на трансформацию его соединений только на начальных этапах этого процесса, в дальнейшем она определяется типом почвы и свойствами самих элементов.

### **1.3. Загрязнение биосферы тяжелыми металлами**

Оценка состояния природной среды показывает, что весьма трудно провести четкую границу между природными и антропогенными факторами изменения экосистем. Естественные и антропо-

погенные процессы в биосфере находятся в сложной взаимосвязи и взаимозависимости. Так, на ход химических превращений, приводящих к образованию токсических веществ, оказывают влияние климат, состояние почвенного покрова, вод, воздуха, уровень радиоактивности и т.д. В данной ситуации при изучении процессов химического загрязнения экосистем возникает проблема нахождения естественных, обусловленных в основном природными факторами, уровней содержания тех или иных химических элементов или соединений.

Основные источники загрязнения природной среды тяжелыми металлами можно объединить в две группы:

1) *естественные* (природные) – извержение вулканов, пыльные бури, лесные и степные пожары, морские соли, поднятые ветром, растительность и др.;

2) *искусственные* (антропогенные) – металлургическая и химическая промышленность, топливно-энергетический комплекс, жилищно-коммунальное хозяйство, транспорт и др.

Природные источники загрязнения носят либо систематический равномерный, либо кратковременный стихийный характер и, как правило, мало влияют на общий уровень загрязнения. Главными и наиболее опасными источниками загрязнения природы тяжелыми металлами являются антропогенные.

Имеющиеся в различных работах расчеты оценок относительного поступления металлов в биосферу из природных и антропогенных источников сильно варьируют – табл. 1.22, 1.23 [4; 45; 35].

Таблица 1.22

**Интенсивность поступления металлов в атмосферу,  $10^3$  т/год**

Металл	Природные источники			Антропогенные источники	
	<i>вынос из океана</i>	<i>извержение вулканов</i>	<i>выветривание литосферы</i>	<i>сжигание топлива</i>	<i>другие</i>
Кобальт	0,2	0,1	7	0,9	2
Медь	5	6	10	2	50
Железо	50	300	10000	2000	4000
Марганец	7	9	200	8	400
Свинец	8	0,4	3	4	400
Иттрий	10	0,7	30	20	2
Цинк	8	10	80	80	200
Ртуть	4	0,004	0,24	–	0,11
Кадмий	–	0,17	0,4	–	0,055

## Поступление тяжелых металлов в атмосферу, % от суммы

Источник	Тяжелые металлы			
	Cd	Zn	Pb	Hg
Ветровая эрозия	1,4	3,7	1,6	0,2
Извержение вулканов	1,7	1,6	1,2	0,2
Лесные пожары	3,7	20,7	0,7	0,2
Испарение с поверхности почв и растений	2,0	3,0	0,4	72,5
Поступление с поверхности почвы	17,8	26,0	3,5	8,5
<b><i>Всего с природными источниками</i></b>	26,3	29,0	4,5	81,0
<b><i>Всего с антропогенными источниками</i></b>	73,7	71,0	95,5	19,0

По данным Н.Н. Роевой с соавт. (1996 г.) [41], техногенная доля меди и цинка в атмосфере составляет примерно 75%, свинца – 50-80%, кадмия и ртути – 50%, никеля – 30%, кобальта – 10%. D.R. Miller и J.M. Buchanan (1979 г.) [77] считают, что около 50% ртути в атмосфере является антропогенной; в других исследованиях, как правило, оценки более низкие.

Для получения полной и достоверной информации о фоновых уровнях содержания ТМ в различных компонентах конкретных экосистем, а также для выявления и оценки основных антропогенных источников поступления элементов в природную среду на территории Российской Федерации Росгидрометом организована сеть станций комплексного фонового мониторинга (СКФМ). Данные станции приурочены к основным биоклиматическим зонам европейской и азиатской части России, а также к горным областям высотной поясности. Размещение СКФМ в пределах особо охраняемых природных территорий – в биосферных заповедниках и национальных парках – позволяет обеспечить их удаленность от локальных источников загрязнения и оценить на этой основе характеристики регионального фонового состояния наземных экосистем. На постоянных опорных площадках сети СКФМ 1 раз в 3-5 лет по унифицированной методике производится пробоотбор почв и растительности с последующим анализом содержания в них приоритетных загрязняющих веществ глобального рассеивания в биосфере – тяжелых металлов и поллютантов органической природы.

В период 2007-2016 гг. средний уровень содержания валовых форм соединений тяжелых металлов – свинца, меди и кадмия – в поверхностных горизонтах почв районов размещения

СКФМ полностью соответствовал санитарно-гигиеническим нормативам и не превышал величины среднемировых кларков почв (табл. 1.24). Не выявлено и комплексного полиэлементного загрязнения почв тяжелыми металлами, лишь в горных почвах Кавказского и Алтайского биосферных заповедников зафиксированы незначительные систематические превышения кларковых значений свинца и меди (в среднем в 1,1-1,7 раз), которые определялись геохимической специализацией магматических пород горных областей, обогащенных халькофильными и сидерофильными элементами [13].

Таблица 1.24

**Средние величины содержания приоритетных тяжелых металлов  
в почвах станций комплексного фонового мониторинга  
(по данным Росгидромета), мг/кг [13]**

Станции	Почвы	Pb	Cd	Cu
НП «Смоленское Поозерье»	Дерново-подзолистые супесчаные	8,2	0,24	11,3
Приокско-Террасный БЗ	Дерново-подзолистые суглинистые	4,0	0,25	12,7
Воронежский БЗ	Дерново-подзолистые песчаные	7,8	0,15	4,6
Астраханский БЗ	Аллювиальные луговые и лугово-болотные	4,6	0,24	11,6
Кавказский БЗ	Горные бурые лесные	16,6	0,17	16,0
Волжско-Камский БЗ	Дерново-подзолистые суглинистые	7,5	0,21	13,3
Алтайский БЗ	Горно-луговые	9,0	0,25	23,7
Байкальский БЗ	Горные мерзлотно-таежные	6,4	0,27	6,7
Кларк в почве		10	0,5	20
ОДК <sub>вал.</sub>		32/65/130	0,5/1/2	33/66/132

Источники эмиссии тяжелых металлов и пути их проникновения в окружающую среду весьма разнообразны. Основными антропогенными источниками поступления металлов в биосферу являются предприятия по добыче и переработке черных и цветных металлов, тепловые электростанции и теплоцентрали, транспорт, машиностроительная и химическая промышленность, сельскохозяйственное производство, жилищно-коммунальные комплексы. Только в результате работы металлургических предприятий на поверхность Земли ежегодно поступает (тыс. т): меди – не менее

154,7, цинка – 121,5, свинца 89, никеля – 12, кобальта – 0,765, молибдена – 1,5, ртути – 0,031; вследствие сжигания угля и нефти (тыс. т): свинца – 3,6, ртути – 1,6, меди – 2,1, цинка – 7, никеля 3,7. Выхлопные газы автотранспорта приносят на поверхность нашей планеты до 260 тыс. т свинца ежегодно [33].

В Российской Федерации только за год накапливается до 1 тыс. т ртутьсодержащих промышленных отходов, 10 млн т отходов хроматного производства, 200 млн т цинкосодержащих отходов и 9,2 млн т отходов, содержащих мышьяк [27]. При этом наибольший вклад в выбросы тяжелых металлов от стационарных источников в РФ вносят марганец и оксид меди, наименьший – ртуть и оксид кадмия. Так, объем выбросов соединений марганца в 2017 г. вырос по сравнению с 2010 годом на 19% и составил 1009,5 т [14].

В настоящее время гальванические производства поставляют большое количество шламовых отходов, содержащих тяжелые металлы (гальваношламы, состоящие в основном из осадков нейтрализации гальваносток), так как наиболее распространенными и доступными для предприятий являются реагентные методы обезвреживания сточных вод, отработанных электролитов, растворов. Главный недостаток реагентных методов в том, что образуются аморфные и обводненные вещества, отличающиеся дисперсностью и сложностью состава, с содержанием целого комплекса соединений тяжелых металлов, среди которых приоритетными загрязнителями являются Cr, Zn, Ni, Cu, Mn, Co, Pb (цит. по [57]). По данным Ю.Е. Саета и др. (1990 г.) [43], в осадках очистных сооружений гальванических производств большого города содержится Cr – 1,5%, Zn – 0,9%, Ni – 0,3%, Cu – 1,0% и т.д. В табл. 1.25 приведены данные по уровням концентрирования различных металлов в отходах гальванического производства (цит. по [31]).

*Таблица 1.25*

**Коэффициенты концентрирования химических элементов в отходах гальванического производства**

Элемент	Осадки на фильтрах	Абразивная пыль	Элемент	Осадки на фильтрах	Абразивная пыль
Cr	265	318	Cd	85700	2
Cu	340	31	Sn	3200	4
Zn	217	5	Pb	374	2
V	90	669	Bi	3300	2
Ag	1000	29	W	2	3322



**Концентрация химических элементов  
в пыли различных производств**

Виды производства	Ряды относительной концентрации			
	n·1000	n·100	n·10	n·1
<i><b>Энергетика</b></i>				
Сжигание угля на ТЭС	–	–	B, Pb, Mo, Ge	Be, Li, V, Ni, Cu, Zn, Ag, W
Сжигание мазута на ТЭС	–	V, Ni	Cr, Zn, Mo, W, Pb	Cu, Sn, Ag
<i><b>Переработка цветных металлов</b></i>				
Производство алюминия	–	Cd, Zn, Sb, Pb	W, Sn, Cr, Bi, Mo	Mn, Ag, B, Co
Производство ак- кумуляторов	Sb, Ag	Bi, Pb, Cd, Sn	Ni, As, Co, Cu, Zn, W	–
<i><b>Машиностроение и металлообработка</b></i>				
Литье чугуна	–	–	Zn, W	Mo, Sn, Pb, Cu, Cr
Литье стали	–	–	Sn, Sb, Ni, W	Mn, Zn, B, Pb, Mo
Кузнечно-прессо- вое производство	–	Zn	W, Mn	Mo, Ni, Sn, Co, Pb
Механическая обработка черных металлов	–	W, Mo, Cu	Cr, Ni, Co, Zn	Mn, V, Pb, Sn
Механическая обработка цветных металлов	Cu, Zn, Pb	Cr, Ni	W, Sn	Co, Mo, V
<i><b>Химическое производство</b></i>				
Изготовление мас- ляных красок	Hg, Cd	Ag, Zn, Sn, Cu, Bi, W	Sb, Mo	Co, Sn, Ni
Коксохимическое производство	Hg	–	Sb, W, Pb	Mo, Sn
<i><b>Производство строительных материалов</b></i>				
Обжиг цементной шихты	–	Ag	Sb, Zn, Bi, W	Sn, Cu, Mo, Ba, Tl
Производство ке- рамзита	–	Pb	W, Ag, Bi, Mo	Co, Zn, Cu, Li, Ni, Cr, V
Производство ог- неупорного кир- пича	–	Sb, Pb	Bi	V, Cu, Cr, Sn, B, Ga, Zn, Nb

В табл. 1.26 приведено содержание тяжелых металлов в выбросах ряда предприятий различных отраслей промышленности и топливно-энергетического комплекса [43].

В пыли металлургических производств концентрация тяжелых металлов может быть повышена по сравнению с литосферой на несколько порядков (до  $10^{12}$ ). Отходы предприятий цветной металлургии, заводов лакокрасочной промышленности и железобетонных конструкций обогащены ртутью. В пыли машиностроительных заводов повышена концентрация W, Cd и Pb.

Таким образом, в отходах различных отраслей промышленности формируются техногенные ассоциации химических элементов [31]:

- ✓ цветная металлургия – Pb, Zn, Cu, Hg, Mn;
- ✓ черная металлургия – Ni, Mn, Pb, Zn, Cu;
- ✓ энергетика – B, Sb, As, Se;
- ✓ нефтяная отрасль – Ni, Mn, Pb, Zn, Cu.

Загрязнение окружающей среды металлами в результате работы предприятий энергетического комплекса связано с работой угольных и мазутных электростанций. При этом состав отходов характеризуется более низкими коэффициентами концентрирования ТМ, чем отходы металлургических предприятий (табл. 1.27).

Таблица 1.27

**Коэффициенты концентрирования химических элементов  
в золе углей**

Элемент	К <sub>к</sub>	Элемент	К <sub>к</sub>	Элемент	К <sub>к</sub>
B	16	As	6	Sb	10
Zn	2	Mo	6	W	3
Ge	4	Sn	3	Pb	2

Некоторые виды углей, добываемых на месторождениях Сибири, содержат следующие количества химических элементов: Sb – до 590 г/т, As – до 2000 г/т, Be – до 300 г/т и др. В угле Кузнецкого месторождения содержание As около 300 г/т, Cr – 100 г/т.

В одной тонне каменноугольной золы в среднем содержится 200 г свинца, 400 г урана, по 500 г германия и мышьяка, 700 г никеля и др. Зола торфа обогащена ураном, мышьяком, кобальтом, медью, никелем, цинком, свинцом. При ежегодном сжигании 2,4 млрд т каменного и 0,9 млрд. т бурого угля с золой в виде отходов в биосферу поступает 280 тыс. т мышьяка и 220 тыс. т урана при уровне их мирового производства 40 и 30 тыс. т в год соответственно. В золе угля и нефти обнаружены практически все метал-

лы. Среди металлов, присутствующих в нефти (V, Ni, Cr, Cu, Pb, Zn, Hg, Mo и т.д.), «главными» являются ванадий ( $10^{-3}\%$ ) и никель ( $10^{-4}\%$ ). Большая часть ванадия концентрируется в тяжелых остатках нефти: начиная с 200 °С содержание элемента увеличивается с ростом температуры кипения и достигает максимума во фракциях при точках кипения 350, 470, 500 °С (мазуты). В твердых нефтяных остатках количество ванадия достигает десятых долей процента. Так, например, на ТЭЦ при сжигании высокосернистого мазута выделяется значительное количество ванадийорганических веществ, уносимых дымовыми газами.

В результате антропогенной эмиссии металлов их концентрации в промышленно развитых районах превышают фоновые в десятки раз, а около мощных источников выбросов могут увеличиваться в сотни и тысячи раз – основная масса выбросов осаждается в непосредственной близости от источника загрязнения. Теоретически техногенные аномалии представляют систему концентрических колец, в которых концентрация элемента убывает от центра к периферии. В реальной природной обстановке форма и размеры зон загрязнения существенно отличаются от теоретических; как правило, наблюдается достаточно четкая корреляция формы и размеров зон загрязнения с конфигурацией розы ветров. Вокруг крупных предприятий черной и цветной металлургии образуются техногенные аномалии металлов. Для таких предприятий характерно наличие зоны максимальных концентраций тяжелых металлов на расстоянии до 5 км от источника и зоны повышенных содержаний на расстоянии до 20-50 км. Далее содержание металлов убывает до величин местного фона. Вокруг промышленных предприятий меньшей мощности зона максимального загрязнения простирается на расстояние до 1-2 км.

Вокруг крупных тепловых электростанций располагаются зоны загрязнения 10-20 км в диаметре с максимальными значениями на расстоянии от источника 1-2 км [28].

По данным Росгидромета, с 2012 по 2016 г. в России обнаружено загрязнение почв следующими тяжелыми металлами [13]:

– *кадмием* – в городах Белебей Республики Башкортостан (среднее содержание составляет 4,5 ОДК, максимальное 16 ОДК), Владикавказ (94 и 324 ОДК) соответственно), Давлеканово (8 и 51 ОДК), Кировград Свердловской области (3 и 14 ОДК), Ревда (однокилометровая зона вокруг источника – 8 и 12 ОДК), Реж (14 и 104 ОДК);

– *марганцем* – в г. Нижнем Тагиле (среднее содержание составляет 3 ПДК и максимальное 6 ПДК);

– *медью* – в городах Верхняя Пышма (среднее содержание составляет 3 ОДК и максимальное 27 ОДК), Владикавказ (7 и 33 ОДК), Кировград (6 и 42 ОДК), Невьянск (3 и 7 ПДК), Первоуральск (14 и 55 ПДК), Ревда (3 и 34 ОДК), Ревда (14 и 28 ОДК);

– *никелем* – в городах Асбест (среднее содержание составляет 6 ОДК и максимальное 34 ОДК), Владикавказ (3 и 4 ОДК), Давлеканово (4 и 10 ОДК), Полевской (однокилометровая зона вокруг ОАО «СТЗ» 5 и 14 ОДК), Реж (15 и 86 ОДК);

– *свинцом* – в городах Берёзовский Свердловской области (среднее содержание составляет 3 ПДК и максимальное 20 ПДК), Верхняя Пышма (4 и 28 ПДК), Владикавказ (64 и 294 ПДК), Дальнегорск (30-километровая зона 7 и 52 ПДК), Зима (3 и 6 ПДК), Иркутск (пятикилометровая зона вокруг города 5 и 9 ПДК), Каменск-Уральский (5 и 47 ПДК), Кировград (8 и 64 ПДК), Невьянск (4 и 6 ПДК), Первоуральск (4 и 16 ПДК), Ревда (4 и 27 ПДК), Ревда (8 и 18 ПДК), Саянск (3 и 6 ПДК), Свирск (9 и 63 ПДК), с. Рудная Пристань (23 и 80 ПДК);

– *цинком* – в городах Владикавказ (среднее содержание составляет 27 ОДК и максимальное 40 ОДК), Дальнегорск (3 и 7 ОДК), Кировград (6 и 34 ОДК), Невьянск (3 и 5 ПДК), Ревда (однокилометровая зона вокруг источника 7 и 8 ОДК).

Таблицы 1.28 и 1.29 иллюстрируют уровни концентраций различных элементов в атмосферном воздухе и почвах территорий с различной техногенной нагрузкой [15; 20; 43].

Таблица 1.28

**Концентрации химических элементов в атмосферном воздухе  
различных типов территорий, мкг/м<sup>3</sup>**

Элемент	Южный полюс, 10 <sup>-3</sup>	Пригородная территория	Промышленный город	Около мощных источников загрязнения
Al	0,082	0,9	18	–
Ti	0,010	0,1	1,4	–
V	0,013	0,07	0,17	12
Cr	0,004	0,009	0,12	–
Mn	0,001	0,06	0,6	100
Fe	0,062	1,5	24	1000
Co	0,00005	0,001	0,04	8

Элемент	Южный полюс, 10 <sup>-3</sup>	Пригородная территория	Промышленный город	Около мощных источников загрязнения
Ni	–	0,06	0,12	7
Cu	0,003	0,07	1,1	6
Zn	0,003	0,3	1,7	10
As	0,003	0,005	0,1	60
Se	0,084	0,001	0,019	10
Br	0,260	0,05	1,3	–
Ag	0,00004	0,001	0,002	–
Cd	0,0015	0,006	0,13	1
Sb	0,00008	0,01	0,4	–
Hg	–	0,001	0,005	3
Pb	–	0,3	3,0	9

Таблица 1.29

**Концентрация химических элементов  
в почвах зоны влияния различных предприятий**

Производство	Коэффициент концентрации относительно фона		
	более 10	10-3	3-1,5
Черная металлургия (завод по производству легированных сталей)	Co – 80, Mo – 65, Ni – 38, Cd – 32, Zn – 25, W – 25	Cr – 9, Cu – 7, Pb – 5	–
Цветная металлургия (комплексный завод по выпуску цветных металлов)	Zn – 3000, W – 350, Sn – 115, Cu – 105, Cd – 75, Pb – 85, Mo – 35	Cr – 5, Sr – 3	–
Приборостроение (радиотехническое производство)	Cd – 400, W – 15, Zn – 12, Sn – 10	Pb – 5, Ag – 3, Cu – 3	Mo – 2, Ni – 2, Cr – 2
Машиностроение и металлообработка (тяжелое машиностроение)	W – 47, Zn – 11, Pb – 10	Hg – 9, Cu – 6, Sn – 6, Ni – 5, Cr – 4	–
Химическая промышленность (производство пластмасс)	Hg – 45	Ag – 6, Cu – 4, Zn – 4	Pb – 2, Ni – 2 Co – 2, Cr – 2
Производство стройматериалов (цементный завод)	–	Hg – 3, Sr – 3, Zn – 3	Mo – 2, Co – 2, Ni – 2, Cu – 2

Локальные техногенные геохимические аномалии образуются также вокруг предприятий, которые перерабатывают сырье, содержащее металлы в качестве примесей (например, суперфосфатные заводы). К числу значительных источников поступления металлов в природную среду относятся и городские территории.

Таким образом, по мере промышленного развития человечества растут масштабы загрязнения биосферы тяжелыми металлами. При этом негативному воздействию в той или иной степени подвержены все ее компоненты. В силу наличия тесной взаимосвязи и взаимозависимости между природными средами при оценке загрязнения необходимо учитывать интенсивность переноса и накопления загрязняющих веществ во всех средах – почвах, водах и воздухе. Ведь часто атмосфера служит вторичным источником загрязнения почв и вод, которые, в свою очередь, могут стать источниками загрязнения атмосферы. В этой связи следует подчеркнуть тот факт, что количество тяжелых металлов, переносимых в системе «почва – воздух», существенно превышает соответствующие значения для системы океан–воздух. Антропогенный вклад в миграционные процессы наиболее заметен для Cd, Pb, Zn, Ni, Cu и Mn.

#### **1.4. Накопление и распределение тяжелых металлов в растительных организмах**

По запасам, ежегодной продукции, разнообразию форм, средообразующей и климатообразующей роли, хозяйственной, научной и эстетической ценности объектам растительного мира нет равных среди природных ресурсов. Современное состояние растительного покрова того или иного региона служит важным индикатором качества окружающей среды. С растительностью тесно связаны численность и видовое разнообразие животного мира. По данным В.А. Ковды, распределение наземной растительной биомассы суши имеет следующий вид, т/га: тропические и субтропические пустыни – 2,5; суббореальные и полярные пустыни, засоленные почвы – 2,5-5; тундра – 12,5-25; лесотундра – до 50; степи, саванны, пампы, мангровые заросли – 12,5-150; тайга – до 400; лиственные леса средней полосы – 400-500; тропические леса – 500-1700.

В России большая часть ее территории (1,6 млрд га, или 94% от общей площади суши) покрыта древесной и кустарниковой растительностью. Растительный мир является одним из основных компонентов окружающей природной среды. При этом лесная растительность остается наиболее представительным типом растительного покрова страны: леса России составляют 22% лесов мира. Общая площадь земель лесного фонда составляет 1172,3 млн га, или 69% территории России.

Изучение процессов накопления тяжелых металлов в растительном покрове является актуальной научной задачей, позволяющей оценить структуру элементного состава растительного покрова; чувствительность, аккумуляторные и индикаторные свойства разных видов растений, а также дать прогноз изменений состояния окружающей среды по данным элементного состава растений.

Данные по биогеохимическим особенностям растительности представляют определенный интерес как в области изучения биогеохимической дифференциации вещества, так и для биогеохимического районирования территории. Актуальность изучения уровней содержания химических элементов в растениях повышается с каждым годом в связи с интенсификацией процессов антропогенного воздействия.

В условиях крайне напряженной экологической ситуации, сложившейся во многих регионах мира, повышение продуктивности растениеводства должно быть неразрывно связано с контролем качества получаемой сельскохозяйственной продукции. Для ведения сельского хозяйства в условиях техногенного загрязнения необходимо обладать достоверной информацией о токсическом действии тяжелых металлов и закономерностях их поступления и накопления в растениях. Решение поставленных в этой связи задач представляется довольно сложным, поскольку связано с изучением большого числа разнообразных факторов, обуславливающих особенности поведения тяжелых металлов в процессе их биологической миграции. Большое значение при этом имеют исследования по изучению механизмов поступления тяжелых металлов в растения и их влияния на рост и развитие растений, на качество растениеводческой продукции в зависимости от содержания металлов в почвах разных типов и в пределах одного типа, но различающих-

ся по механическому составу, физико-химическим свойствам и уровню плодородия.

### ***1.4.1. Уровни содержания металлов в различных видах растений***

Широкий диапазон колебаний тяжелых металлов в растениях обусловлен действием различных факторов, таких как наличие геохимических аномалий, степень техногенного воздействия, сезонные колебания, свойства почв, способности генотипа накапливать тот или иной элемент. Тем не менее, естественные уровни содержания металлов в растениях незагрязненных районов, по-видимому, довольно постоянны и лежат в пределах определенного интервала концентраций (табл. 1.30).

*Таблица 1.30*

**Концентрация металлов в листьях растений, мг/кг сухого вещества  
(обобщенные данные для многих видов) [56]**

Элемент	Концентрация		Элемент	Концентрация	
	Нормальная	Токсичная		Нормальная	Токсичная
Ag	0,5	5-10	Mo	0,2-1	10-50
Cd	0,05-0,2	5-30	Ni	0,1-5	10-100
Co	0,02-1	15-50	Pb	0,5-10	30-300
Cr	0,1-0,5	5-30	Sb	7-50	150
Cu	5-30	20-100	V	0,2-1,5	5-10
Mn	20-300	300-500	Zn	27-150	100-400

Необходимо подчеркнуть, что в условиях высокой антропогенной нагрузки установление нормальных и токсичных уровней содержания металлов в растениях – весьма сложная задача. Понятие «фоновое содержание» довольно условно, поскольку его геохимические параметры достаточно динамичны. Согласно многочисленным литературным данным, фоновые концентрации для одних и тех же элементов в растениях могут сильно различаться, иногда в несколько раз (табл. 1.31 и 1.32). Тем не менее, при оценке антропогенного воздействия необходимо опираться на местные фоновые характеристики с учетом всех компонентов ландшафта.



**Содержание тяжелых металлов в различных видах дикорастущих растений Семипалатинского Прииртышья, мг/кг сухого вещества [37]**

Вид растения	Mn	Cu	Zn	Co	Mo
<b><i>Asteraceae Dumort. – Семейство астровые</i></b>					
<i>Achillea millefolium</i> L. (Тысячелистник обыкновенный)	12,6-117,6	4,3-17,0	20,3-52,4	0,08-0,56	0,31-1,25
<i>Artemisia arenaria</i> DC. (Полынь песчаная)	13,6-51,2	3,0-8,8	10,0-31,7	0,09-0,49	0,10-0,48
<i>Aster eretophilus</i> Bge. (Астра пустынно степная)	28,7-98,7	3,8-14,8	24,5-70,2	0,13-0,50	0,27-1,18
<i>Centaurea sibirica</i> L. (Василек сибирский)	17,4-45,6	2,1-8,7	12,5-29,8	0,10-0,43	0,10-0,75
<b><i>Betulaceae S.F. Gray. – Семейство березовые</i></b>					
<i>Betula pendula</i> Roth (Береза повислая)	20,7-325,6	1,1-8,7	12,8-110,0	0,03-0,62	0,18-0,98
<b><i>Caprifoliaceae Juss. – Семейство жимолостные</i></b>					
<i>Lonicera tatarica</i> L. (Жимолость татарская)	31,7-63,5	2,0-8,5	15,0-131,3	0,09-0,24	0,55-0,97
<b><i>Caryophyllaceae Juss. – Семейство гвоздичные</i></b>					
<i>Dianthus superbus</i> L. (Гвоздика пышная)	17,9-160,0	1,7-9,4	17,9-118,7	0,04-0,38	0,10-0,84
<b><i>Chenopodiaceae Vent. – Семейство маревые</i></b>					
<i>Atriplex alba</i> L. (Лебеда белая)	20,0-86,9	0,2-10,4	20,0-85,0	0,24-0,70	0,45-0,59
<b><i>Fabaceae Lindl. – Семейство бобовые</i></b>					
<i>Trifolium lupinaster</i> L. (Клевер лупиновый)	20,7-87,9	3,7-14,9	15,4-56,9	0,09-0,82	0,76-3,15
<b><i>Pinaceae Lindl. – Семейство сосновые</i></b>					
<i>Pinus sylvestris</i> L. (Сосна обыкновенная)	60,9-625,0	0,6-9,4	12,7-63,8	0,02-0,63	0,27-1,35
<b><i>Polygonaceae Juss. – Семейство гречишные</i></b>					
<i>Polygonum aviculare</i> L. (Гореч птичий)	60,0-82,0	1,4-11,0	20,0-168,0	0,17-0,74	0,19-0,40
<b><i>Rosaceae Luss. – Семейство розоцветные</i></b>					
<i>Radus racemosa</i> (Lam.) <i>Gilib.</i> (Черемуха обыкновенная)	27,6-115,6	1,9-13,9	8,7-89,7	0,08-0,62	0,20-0,75
<i>Rosa spinosissima</i> L. (Шиповник колючейший)	41,1-138,7	2,0-7,2	17,6-56,7	0,07-0,51	0,25-0,96
<b><i>Salicaceae Mirb. – Семейство ивовые</i></b>					
<i>Populus alba</i> L. (Тополь серебристый или белый)	27,6-186,2	0,8-6,5	28,7-157,5	0,06-0,52	0,10-0,73

**Содержание тяжелых металлов в дикорастущих растениях  
Республики Кот-д'Ивуар, мг/кг сухого вещества [44]**

<b>Вид растения</b>	<b>Mn</b>	<b>Mo</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
Семейство молочайные ( <i>Euphorbiales</i> ):				
Кодиеум ( <i>Codiaeum variegatum</i> )	206,4±3,5	0,34±0,08	4,7±0,2	43,6±1,0
Пуансетия ( <i>Euphorbia pulcherrima</i> )	147,8±4,0	0,25±0,02	3,5±0,5	45,9±1,1
Маниок ( <i>Manihot esculenta</i> )	156,0±2,1	0,47±0,06	4,9±0,3	34,9±0,8
Семейство злаки ( <i>Poaceae</i> ):				
Бамбук ( <i>Bambusa vulgaris</i> )	124,7±5,6	0,50±0,11	7,1±0,7	40,6±1,8
Семейство бомбаксовых ( <i>Bombacaceae</i> ):				
Африканский баобаб ( <i>Adansonia digitata</i> )	86,2±3,0	0,73±0,04	6,0±0,4	28,0±0,7
Семейство стеркулиевые ( <i>Sterculiaceae</i> ):				
Кола блестящая ( <i>Cola nitida</i> )	110,8±6,1	0,70±0,10	5,9±0,6	42,1±0,8
<b>Вид растения</b>	<b>Co</b>	<b>Cd</b>	<b>Pb</b>	
Семейство молочайные ( <i>Euphorbiales</i> ):				
Кодиеум ( <i>Codiaeum variegatum</i> )	0,76±0,11	0,055±0,005	0,52±0,07	
Пуансетия ( <i>Euphorbia pulcherrima</i> )	0,45±0,05	0,061±0,003	0,40±0,04	
Маниок ( <i>Manihot esculenta</i> )	0,32±0,10	0,044±0,004	0,85±0,10	
Семейство злаки ( <i>Poaceae</i> ):				
Бамбук ( <i>Bambusa vulgaris</i> )	0,40±0,04	0,067±0,004	1,10±0,03	
Семейство бомбаксовых ( <i>Bombacaceae</i> ):				
Африканский баобаб ( <i>Adansonia digitata</i> )	0,54±0,10	0,046±0,002	0,82±0,05	
Семейство стеркулиевые ( <i>Sterculiaceae</i> ):				
Кола блестящая ( <i>Cola nitida</i> )	0,69±0,09	0,053±0,002	0,42±0,10	

Несоблюдение принципа соответствия техногенного ландшафта и его ближайшего фонового ландшафта-аналога приводит к существенным ошибкам в оценке антропогенного геохимического воздействия на экосистему. Загрязнение природной среды металлами, как правило, способствует обеднению флоры вследствие выпадения чувствительных видов. В результате формируются сообщества с резко ограниченным числом видов или даже моноценозы. Для таких сообществ характерны обычные виды местной флоры, которые переносят большие концентрации металлов или благодаря исходно высокой металлоустойчивости вида в целом, или в результате формирования устойчивых к металлам популяций.

Металлоустойчивые популяции ряда видов растений, приуроченные к почвам с естественным, природным обогащением металлами, известны для районов рудных месторождений. Кро-

ме того, известны виды, образующие металлоустойчивые популяции в условиях атмосферного загрязнения окружающей среды (табл. 1.33). Описаны устойчивые к свинцу популяции, сформировавшиеся в городах или вдоль автомобильных дорог. Вблизи металлургических предприятий выявлены популяции видов злаков, устойчивые к меди, цинку, свинцу и кадмию.

Таблица 1.33

**Металлоустойчивые популяции растений, сформированные при атмосферном загрязнении среды [40]**

Вид	Металл	Источник загрязнения
<i>Marchantia polymorpha</i>	Pb	Автомобильный транспорт
<i>Senecio vulgaris</i>	Pb	То же
<i>Plantago lanceolata</i>	Pb	То же
<i>Festuca rubra</i>	Pb	То же
<i>Agrostis stolonifera</i>	Cu	Металлургические предприятия
<i>A. tenuis</i>	Zn, Cd	То же
<i>Festuca ovina</i>	Zn, Cd, Pb	То же
<i>Holcus lanatus</i>	Cd	То же
<i>Deschampsia caespitosa</i>	Cu, Ni, Al, Zn, Pb, Co	То же

Устойчивость вырабатывается именно к тому металлу, который присутствует в среде в избытке, то есть она специфична. Могут формироваться популяции, устойчивые одновременно к двум или нескольким металлам – множественная устойчивость. Для металлоустойчивых популяций характерны карликовые формы, пониженная биологическая продуктивность, ослабление прорастания семян и роста проростков при нормальном содержании металлов в среде. Свойство металлоустойчивости наследуется, передаваясь в семенном потомстве.

Способность вида формировать металлоустойчивые популяции определяется его генетической изменчивостью, то есть наличием некоторого количества устойчивых к металлам индивидуумов в исходной популяции [94]. В условиях загрязнения среды металлами действует отбор по признаку металлоустойчивости: неустойчивые индивидуумы быстро выпадают, устойчивые отбираются.

Формирование видом металлоустойчивых популяций имеет большое экологическое значение, так как позволяет ему выжить при загрязнении. Исследования в этой области находят практиче-

ское применение – устойчивые популяции используют для рекультивации горнорудных отвалов и других грунтов, обогащенных металлами [87].

Следует отметить, что устойчивость растений к металлам не связана с ограничением их поступления. Более того, металлоустойчивые виды и популяции чаще поглощают даже больше металлов, чем чувствительные или обычные. Механизмы устойчивости

растений к металлам в условиях природного обогащения и при загрязнении среды имеют много общего. Они действуют как в корнях, так и в надземной части растений. Возможно также, что при атмосферном загрязнении приобретают значение механизмы, связанные с листьями, которые обеспечивают барьерные функции кутикулы и эпидермиса, иммобилизацию металлов в неактивных формах или выведение их из листа.

Металлоустойчивость растений обеспечивается различными механизмами в зависимости от природы металла, биологических особенностей вида и факторов окружающей среды. Так, в условиях атмосферного загрязнения действуют следующие механизмы:

- обезвреживание металла внутри растения: связывание в нерастворимые комплексы; перевод (складирование) в вакуоли и (или) клеточные стенки;
- выведение металла во внешнюю среду: сбрасывание листьев; вымывание осадками; выделение в воздух;
- адаптация к металлу: перестройки в метаболизме; потребность в металле.

Токсическое действие металлов на растение в природе нередко с трудом поддается объяснению, будучи результатом сложных взаимоотношений металлов, находящихся в избытке в растении, с другими необходимыми минеральными элементами. Данные процессы взаимодействия еще более усложняются факторами окружающей среды, такими как температура и влажность воздуха и почвы, интенсивность освещения и др., которые могут видоизменять, ослаблять или усиливать реакцию растения на токсическое действие металлов.

В исследованиях С.В. Гальченко (2002 г.) [9] изучены различия в аккумуляционной способности различных видов декоративных растений, используемых для озеленения городов, по отношению к свинцу. Показано, что бегония клубненосная способна

накапливать свинец в большей степени, чем амарант «Лисий хвост» и бархатцы «Кармен».

Большинство дикорастущих гипераккумуляторов тяжелых металлов относится к семейству крестоцветных – близких родственников капусты и горчицы. Один из видов горчицы, называемой индийской, или сарептской, является весьма эффективным накопителем свинца, меди и никеля. Свинец способны накапливать также кукуруза и известный сорняк амброзия. Из овощных культур по количеству поглощенных металлов (кадмия, цинка, хрома и никеля) выделяются зеленные культуры (петрушка, салат, укроп), из трав – райграс многоукосный. Эти же культуры отличаются и повышенной чувствительностью к загрязнению почв, то есть они проявляют признаки угнетения при повышенном содержании металлов в почве.

Необходимо отметить, что имеющиеся в литературе данные по оценке фитоаккумуляционной способности тяжелых металлов весьма противоречивы. При этом авторы приводят различные ряды растений по степени накопления того или иного металла. Этот факт вполне объясним, если учесть то многообразие факторов, которое обуславливает процессы аккумуляции элементов живыми организмами.

#### ***1.4.2. Закономерности распределения металлов в растительных организмах***

Поглощение химических элементов растениями – процесс, в значительной мере регулируемый организмом в зависимости от характера строения и химического состава клеточных оболочек у разных видов. Пассивная диффузия составляет всего 2-3% от всей массы усвоенных минеральных элементов.

Однако регулирование растением поглощения элементов имеет место только при питании из уравновешенных растворов с низкой концентрацией минеральных веществ. При повышении концентрации процессы регуляции в значительной степени подавляются, в результате чего происходит значительное накопление элементов в растительном организме.

Небольшие количества тяжелых металлов практически не оказывают неблагоприятного воздействия на растения благодаря буферным свойствам почвы, приводящим к инактивации токси-кантов. Однако защитные возможности почвы не безграничны. При повышении уровня загрязнения инаktivация становится не-

полной, и поток вредных ионов начинает атаковать корни. Часть ионов растение способно перевести в менее активное состояние еще до проникновения их в корни: хелатировать с помощью корневых выделений и адсорбировать на внешней поверхности корней. И все же большое количество токсикантов попадает в корень, где частично адсорбируется на стенках. Для участия в метаболизме корней им необходимо преодолеть плазмалемму. Преодоление клеточных мембран требуется и для достижения ионами ксилемы: обойти пояски Каспари они могут только путем перехода из апопласта в симпласт. Апопластический путь проходит по свободному пространству клеточных оболочек и межклетников по принципу диффузии и потока воды с растворенными в ней веществами. Этим путем в растения могут поступать ненужные для нормального метаболизма элементы. Симпластический путь по непрерывному симпласту между клетками по плазмодесмам носит избирательный характер, локализованный на мембранах механизм избирательного поглощения ионов ограничивает проникновение в клетку балластных и избыточных ионов [74]. Если в клетках корня окажется ионов все же больше допустимого уровня, то начинает действовать еще один механизм защиты, переводящий излишек в вакуоли.

Таким образом, в корнях часть ионов задерживается в свободном пространстве или в вакуолях, другая часть используется в процессах метаболизма, третья – с ксилемным соком поднимается в надземные органы. При передвижении по ксилеме металлы могут сорбционно поглощаться ее стенками, а также закомплексовываться присутствующими в клеточном соке органическими соединениями, но большее их количество проходит по ксилеме транзитом в листья, прежде всего в апопласт. Для проникновения в клетки листа тяжелым металлам необходимо вновь преодолеть клеточную мембрану, то есть по аналогии с корнями здесь действует механизм избирательного поглощения [21].

Наличие двух путей перемещения элементов в растении – апопластического и симпластического – определяет разные уровни содержания тяжелых металлов в органах растительного организма: корнях, стеблях, листьях, репродуктивных органах (табл. 1.34-1.39; рис. 1.5, 1.6). В вегетативные части растений ионы металлов поступают преимущественно апопластическим путем, а в репродуктивные – симпластическим. Биологический фильтр симпласта

защищает растения от неконтролируемого накопления металлов [1; 10].

Таблица 1.34

**Содержание тяжелых металлов в кокосовой пальме  
(Cocos nucifera) [44]**

Металл	Листья		Мякоть плода		Молоко
	мг/кг сухого вещества	КБП	мг/кг сухого вещества	КБП	мг/кг сырого продукта
Mn	103,2±1,2	0,12	74,1±1,1	0,09	0,07±0,005
Mo	0,94±0,04	0,47	0,62±0,03	0,31	0,05±0,004
Cu	21,9±0,2	1,10	14,3±0,5	0,72	0,54±0,012
Zn	88,1±1,2	1,47	100,2±1,0	1,67	2,48±0,020
Co	0,97±0,06	0,12	0,28±0,03	0,04	0,03±0,002
Cd	0,74±0,012	1,48	0,25±0,004	0,50	0,006±0,001
Pb	1,80±0,04	0,18	0,49±0,05	0,05	0,08±0,007

*Примечание:* КБП равен отношению концентрации металла в растении к мировому кларку в почве.

Таблица 1.35

**Содержание тяжелых металлов в манго (Mangifera indica),  
мг/кг сухого вещества [44]**

Металл	Листья		Мякоть плода	
	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП
Mn	143,7±1,2	0,17	86,5±1,3	0,10
Mo	1,32±0,04	0,66	0,52±0,03	0,26
Cu	19,5±0,2	0,98	23,9±0,4	1,20
Zn	32,3±0,4	0,54	51,5±1,0	0,86
Co	0,86±0,04	0,11	0,19±0,02	0,02
Cd	0,38±0,012	0,76	0,12±0,005	0,24
Pb	2,9±0,03	0,29	0,36±0,04	0,04

*Примечание:* КБП равен отношению концентрации металла в растении к мировому кларку в почве.

Таблица 1.36

**Содержание тяжелых металлов в банане (Musa paradisiaca),  
мг/кг сухого вещества [44]**

Металл	Листья		Плод			
			Мякоть		Створки	
	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП
Mn	139,4±0,8	0,16	81,0±1,3	0,10	105,7±1,0	0,12

Mo	0,60±0,05	0,30	0,56±0,07	0,28	0,40±0,05	0,20
Cu	25,5±0,6	1,28	24,9±0,4	1,25	11,8±0,3	0,59

Окончание табл. 1.36

Металл	Листья		Плод			
			Мякоть		Створки	
	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП	мг/кг	КБП
Zn	57,6±0,3	0,96	40,2±0,4	0,67	26,9±0,5	0,45
Co	0,79±0,06	0,10	0,41±0,05	0,05	0,27±0,04	0,03
Cd	0,85±0,014	1,70	0,04±0,006	0,08	0,36±0,010	0,72
Pb	1,80±0,05	0,18	0,53±0,08	0,05	1,15±0,12	0,12

Примечание: КБП равен отношению концентрации металла в растении к мировому кларку в почве.

Таблица 1.37

**Содержание тяжелых металлов и мышьяка в стеблях и корнях тростника обыкновенного и водяного гиацинта (река Шерепок, Вьетнам), мг/кг сухого вещества [65]**

Элемент	Содержание, мг/кг сухой массы			
	Тростник обыкновенный ( <i>Phragmites australis</i> )		Водяной гиацинт ( <i>Eichhornia crassipes</i> )	
	Стебли	Корни	Стебли	Корни
Fe	179,8 ± 54,6	339,1 ± 98,7	283,7 ± 72,7	321,1 ± 69,6
Cu	8,03 ± 4,64	20,95 ± 17,80	14,02 ± 10,24	30,15 ± 16,86
Zn	28,32 ± 14,34	57,43 ± 42,44	40,71 ± 32,06	65,28 ± 37,56
As	5,52 ± 1,75	9,23 ± 2,97	5,22 ± 1,79	9,48 ± 3,57
Cd	0,144 ± 0,095	0,422 ± 0,215	0,143 ± 0,146	0,494 ± 0,372
Pb	8,38 ± 4,63	19,81 ± 13,72	8,61 ± 3,76	16,49 ± 10,42

Таблица 1.38

**Ряды относительного распределения Zn и Cd в структурных компонентах древесных растений Южной Мещеры и коэффициенты транслокации (TF) данных металлов из корней в надземные органы [18]**

Вид	TM	TF	Ряды относительного распределения
<i>Pinus sylvestris</i>	Zn	1,146	Т.К.-К. > Хвоя > Т.К. > Т.В. > К. > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	0,431	Т.К.-К. > Т.К. > Т.В. > К. > Хвоя > Др. > Т.К.-Др.
<i>Picea abies</i>	Zn	0,361	К. > Т.К.-К. = Т.К. > Т.В. > Хвоя > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	0,182	Т.К. > Т.К.-К. > К. > Т.В. > Др. > Т.К.-Др. > Хвоя
<i>Betula pen-</i>	Zn	2,338	Листья > К. > Т.К.-К. > Т.В. > Т.К. > Т.К.-Др. > Др.



dula	Cd	0,576	Т.К. > Т.К.-К. > Листья > Т.В. > Т.К.-Др. > К. > Др.
------	----	-------	------------------------------------------------------

Окончание табл. 1.38

Вид	ТМ	ТF	Ряды относительного распределения
<i>Populus tremula</i>	Zn	1,727	К. > Листья > Т.В. > Т.К.-К. > Т.К. > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	1,173	К. > Листья > Т.В. = Т.К.-К. > Т.К. > Т.К.-Др. > Др.
<i>Quercus robur</i>	Zn	0,341	Т.К. > Т.К.-К. > Листья > Т.В. > К. > Т.К.-Др. > Др.
	Cd	0,486	Т.К. > Т.К.-К. > К. > Т.В. > Листья > Т.К.-Др. > Др.
<i>Alnus glutinosa</i>	Zn	1,575	К. > Т.В. > Листья > Корни > Др.
	Cd	0,312	Корни > К. > Т.В. > Др. > Листья

Примечание: Сокращения: Т.К. – тонкие корни (< 3 мм в диаметре); Т.К.-Др. – древесина толстых корней; Т.К.-К. – кора толстых корней; Т.В. – тонкие ветви; К. – кора ствола; Др. – древесина ствола.

Таблица 1.39

**Распределение свинца в органах растений,  
мг/кг сухого вещества [50]**

Вид растения	Орган	Pb	Вид растения	Орган	Pb
Ячмень (зерновка)	Оболочка	1,35	Салат	Черешок	19,7
	Эндосперм	0,50		Лист	28,4
	Зародыш	8,90		Корень	37,4
Пшеница (зерновка)	Оболочка	0,74	Щавель	Черешок	37,5
	Эндосперм	1,22		Лист	28,0
	Зародыш	7,69			
Овес (зерновка)	Оболочка	3,85	Эстрагон	Черешок	18,4
	Эндосперм	8,33		Лист	7,0
	Зародыш	63,33			
Гречиха (плод)	Оболочка	0,94	Лук	Луковица	13,8
	Эндосперм	1,28		Лист	5,0
	Зародыш	5,56			
Подсолнечник (семя)	Оболочка	0,06	Укроп	Стебель	41,7
	Эндосперм	0,06		Лист	24,8
	Зародыш	0,09			
Кинза	Черешок	3,5	Чеснок	Луковица	10,0
	Лист	1,7		Лист	30,0
Петрушка	Черешок	2,5	Хрен	Лист	0,25
	Лист	1,0		Черешок	0,75
	Корень	0,5		Корнеплод	0,25
Сельдерей	Лист	2,0			
	Черешок	4,0			
	Корнеплод	3,5			

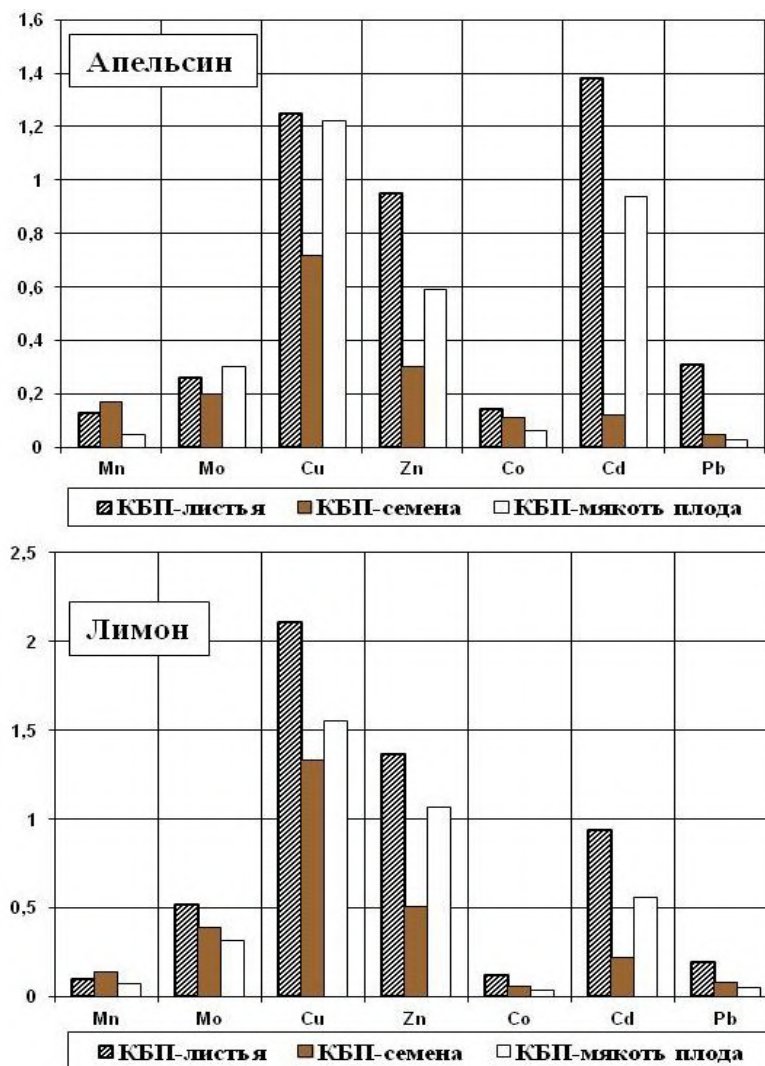


Рис. 1.5. Коэффициенты биологического поглощения металлов апельсином (*Citrus sinensis*) и лимоном (*Citrus limon*) [44]

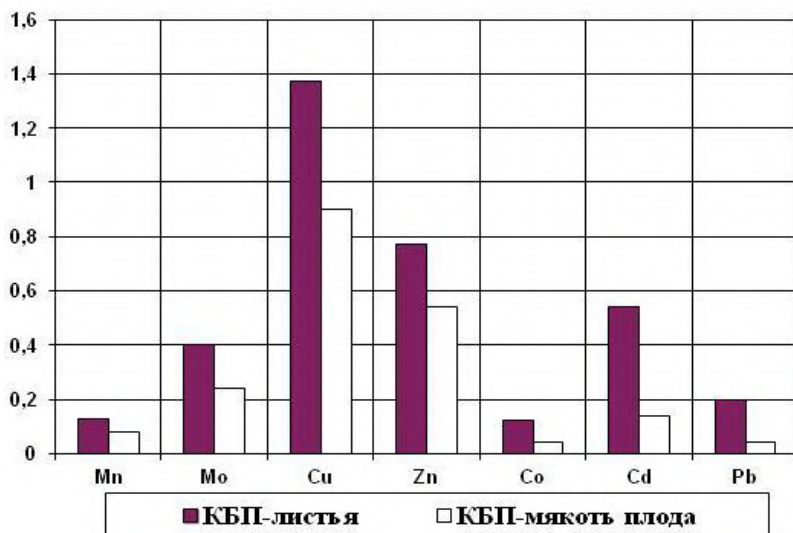


Рис. 1.6. Коэффициенты биологического поглощения металлов растениями ананаса (*Ananas sativus*) [44]

### Основные понятия, используемые в тексте:

**Ксилема** (древесина) – основная водопроводящая ткань наземных сосудистых растений; один из двух подтипов проводящей ткани растений наряду с флоэмой (лубом).

**Плазмалемма** – клеточная мембрана (также цитолемма) – эластическая молекулярная структура, состоящая из белков и липидов. Отделяет содержимое любой клетки от внешней среды.

**Пояски Каспари** – пробковевшие и одревесневшие участки радиальных и трансверсальных стенок эндодермы (иногда и экзодермы) в виде пояса.

**Анопласт** – внеклеточная структура у высших растений, составленная клеточными стенками и межклетниками. По анопласту за счёт капиллярных сил, возникающих между элементами клеточной стенки, осуществляется транспорт почвенной и осадочной влаги и всех растворённых в ней веществ (например, минеральных солей). Анопластический транспорт блокируется в гид-

рофобных частях клеточных стенок: поясах Каспари, воздухоносных полостях и кутикуле. В отличие от симпластического транспорта при апопластическом транспорте энергия растения напрямую не расходуется.

**Симпласт** – многоядерная структура, образованная при слиянии однотипных клеток. Строение ткани, характеризующееся отсутствием границ между клетками и расположением ядер в сплошной массе цитоплазмы. Симпласт является одним из путей, обеспечивающих транспорт веществ в растении.

**Плазмодесмы** – цитоплазматические мостики, соединяющие соседние клетки растений. Плазмодесмы проходят через каналыцы поровых полей первичной клеточной стенки.

Помимо отмеченных выше механизмов защиты от избытка ТМ, у растений имеет место усиленное формирование корневой системы в условиях загрязнения за счет сокращения биомассы надземных органов [59].

Кроме свободных ионов корни растений могут мобилизовывать и потреблять обменные, прочно и даже химически связанные элементы с минеральными и органическими составляющими почвы в результате воздействия выделяемых ими органических кислот, ионов водорода. Освобожденные ионы переводятся, вероятно, в хелатное состояние (прежде всего ионы тяжелых металлов), а металлохелаты уже достаточно легко поглощаются растениями. Например, известно [17], что при недостатке в растениях железа их корни выделяют в почву так называемые фитосидерофоры, которые переводят в растворимое состояние содержащиеся в почве железосодержащие минералы. При этом фитосидерофоры способствуют также мобилизации в почвах и накоплению в растениях меди, цинка, марганца. Лучше всего изучены фитосидерофоры ячменя и кукурузы – мугеиновая и дезоксимугеиновая кислоты, а также выделяемая овсом авениковая кислота. Роль фитосидерофоров, возможно, играют и некоторые белки, обладающие способностью связывать тяжелые металлы и делать их более доступными для растений. Доступность для растений ТМ, связанных с частицами почвы, повышают и находящиеся на мембранах корневые ферменты редуктазы. Так, установлено, что у гороха, испытывающего недостаток железа и меди, повышается способность восстанавливать ионы этих элементов. Корни некоторых растений (например, фасоли и других двудольных) могут при недостатке

железа повышать кислотность почвы, в результате чего его соединения переходят в растворимое состояние. В повышении биологической доступности металлов немалую роль может играть и корневая микрофлора.

Активный транспорт ионов в корень растения регулируется электрохимическим потенциалом, в создании которого решающая роль принадлежит протонному градиенту (разности концентраций ионов водорода по одну и другую стороны клеточной мембраны) и интенсивности использования энергии макроэргических связей. Механизм поглощения при этом следующий (согласно теории «переносчиков»): ионы присоединяются к заряженным энергией участкам на наружной стороне клеточной мембраны, связываются со специфическими соединениями (пермеазами), способными к проникновению через мембраны, в комплекс, который, пройдя через мембрану, диссоциирует с образованием иона металла и свободного переносчика. Ион вступает во взаимодействие с компонентами мезоплазмы, а переносчик возвращается на мембрану [25; 42].

Помимо поступления тяжелых металлов в растение через корни из загрязненных почв существует еще один путь – поглощение металлов через листовую поверхность из газопылевых выбросов и аэрозолей. Содержащие металлы частицы, попадая из воздуха на листья и другие органы растений, частично удерживаются на их поверхности, частично удаляются с осадками и ветром. Определенная доля удерживаемых частиц проникает внутрь тканей.

Процессы отложения и удержания аэрозольных частиц на листьях определяются рядом факторов, которые можно разделить на три группы [40]:

1) особенности поверхностей растений, как структурно-морфологические, так и функциональные (опушенность, наличие воскового слоя, шероховатость, смачиваемость, клейкость и др.);

2) факторы окружающей среды (количество атмосферных осадков и их кислотность, скорость ветра, относительная влажность воздуха и др.);

3) свойства загрязняющих частиц и соединений металлов, как физические, так и химические (их размеры, форма, химическая природа, растворимость и др.).

## КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Какие химические элементы относят к «тяжелым металлам»?
2. Дайте краткую характеристику уровней содержания и особенностей распространения в окружающей среде цинка и кадмия.
3. Ртуть. Каковы уровни содержания данного элемента в природных средах в условиях загрязнения?
4. Свинец и медь в почвах: содержание и закономерности накопления.
5. Хром. Антропогенные источники поступления данного элемента в окружающую среду.
6. Молибден и кобальт. Уровни содержания элементов в литосфере, почвах и природных водах.
7. Дайте характеристику антропогенным источникам поступления никеля в биосферу.
8. Ванадий и вольфрам: источники эмиссии данных элементов и уровни содержания в природных средах.
9. Дайте краткую характеристику уровней содержания и особенностей распространения в окружающей среде марганца.
10. Перечислите основные факторы, определяющие миграционную способность тяжелых металлов в окружающей среде.
11. Преобладающие формы соединений тяжелых металлов в атмосферном воздухе. Дайте краткую характеристику.
12. Преобладающие формы соединений тяжелых металлов в природных водах. Дайте краткую характеристику.
13. Перечислите основные факторы, определяющие подвижность тяжелых металлов в почвах.
14. Каковы механизмы закрепления тяжелых металлов в почвах?
15. Охарактеризуйте роль кислотно-основных свойств почв в миграционных процессах соединений тяжелых металлов.
16. Опишите основные закономерности распределения тяжелых металлов по профилю почв.
17. Перечислите основные природные и антропогенные источники поступления тяжелых металлов в окружающую среду.
18. Обозначьте масштабы загрязнения биосферы тяжелыми металлами.
19. Перечислите пути поступления тяжелых металлов в растения и дайте их краткую характеристику.
20. Охарактеризуйте уровни накопления тяжелых металлов растительными организмами на загрязненных территориях.
21. Опишите закономерности распределения тяжелых металлов по органам разных видов растений.
22. Раскройте основные механизмы дифференциации тяжелых металлов по органам растительных организмов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 1

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. – Л.: Агропромиздат, 1987. 141 с.
2. Алексеенко В.А. Экологическая геохимия: учебник. – М.: Логос, 2000. – 627 с.
3. Аржанова В.С., Елпатьевский П.В. Миграция микроэлементов в бурых горно-лесных почвах // Почвоведение. – 1979. – № 11. – С. 51-60.
4. Афанасьев Ю.А., Фомин С.А. Мониторинг и методы контроля окружающей среды. – М.: Изд-во МНЭПУ, 1998. – С. 137.
5. Баева Ю.И., Черных Н.А., Судебная экология: уч. Пособие: в 6 т. Т. II: Исследование экологического состояния водных объектов. – М.: РУДН, 2018 – 320 с.
6. Батовская Е.К. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв Прикаспийской низменности тяжелыми металлами: автореф. канд. дис. – М., 2002. – 21 с.
7. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. – М.: Изд-во АН СССР, 1957. – 234 с.
8. Водяницкий Ю.Н. Об опасных тяжелых металлах/металлоидах в почвах // Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева, 2011. – Вып. 68. – С. 56-82.
9. Гальченко С.В. Оценка влияния техногенных выбросов на экологическое состояние урбанизированных систем (на примере г. Рязани): автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М., 2002. – 30 с.
10. Гармаш Г.А., Гармаш Н.Ю. Распределение тяжелых металлов по органам культурных растений // Агрохимия. – 1987. – № 5. – С. 40-47.
11. Гогмачадзе Г.Д. Агроэкологический мониторинг почв и земельных ресурсов Российской Федерации. – М.: Изд-во Московского университета, 2010. – 592 с.
12. Горбатов В.С. Трансформация соединений цинка, свинца и кадмия в почвах // Агрохимические исследования в Сибири. Научные основы использования и охраны почв земельных ресурсов Сибири. – Красноярск, 1984. – С. 120-125.
13. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». – М.: Минприроды России. НИИ-Природа, 2017. – 760 с.
14. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году». – М.: Минприроды России. НПП «Кадастр», 2018. – 888 с.
15. Добровольский В.В. Глобальные циклы миграции тяжелых металлов в биосфере // Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы. – М., 1988. – С. 4-13.

16. Добровольский Г.В., Гришина Л.А. Охрана почв. – М.: МГУ, 1985. – 224 с.
17. Душенков В. Раскин И. Фиторемедиация: зеленая революция в экологии // Химия и жизнь 21 век. – 1999. – № 11-12. – С. 48-49.
18. Железнова О.С., Черных Н.А., Тобратов С.А. Цинк и кадмий в фитомассе древесных растений лесных экосистем: закономерности трансллокации, аккумуляции и барьерных механизмов // Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2017. – Т. 25. – № 2. – С. 253-270.
19. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Кн. 1–6. М.: Недра–Экология, 1994–1997.
20. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. – Новосибирск: Наука, 1991. – 151 с.
21. Ильин В.Б., Степанова М.Д. Защитные возможности системы почва-растение при загрязнении почвы тяжелыми металлами // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М., 1980. – С. 80-85.
22. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
23. Каталымов М.В. Микроэлементы и микроудобрения. – М.: Издательство «Химия», 1965.– 332 с.
24. Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканова А.Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. М.: Наука, 1959. – 165 с.
25. Лархер В. Экология растений. – М.: Наука, 1978. – 384 с.
26. Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. – Л.: Гидрометеиздат, 1986.
27. Лисин В.С., Юсфин Ю.С. Ресурсо-экологические проблемы XXI века и металлургия. – М.: Высшая школа, 1998. – 447 с.
28. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 1998. – 287 с.
29. Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг супертоксикантов. – М.: Химия, 1996. – 316 с.
30. Мотузова Г.В., Карпова Е.А., Малинина М.С., Чичева Т.Б. Почвенно-химический мониторинг фоновых территорий. – М.: МГУ, 1989. – 86 с.
31. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия: учебник. – М.: Изд-во Московского университета, 2013. – 304 с.
32. Нормативы качества воды водных объектов рыбохозяйственного значения, в том числе нормативы предельно-допустимых концентраций вредных веществ в водах водных объектов рыбохозяйственного значения. Зарегистрированы Министерством юстиции 9 февраля 2010 г., № 16326. 215 с.



33. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение // Химия в сельском хозяйстве. – 1995. – № 4. – С. 8-16.
34. Орлов Д.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. – Ростов-на-Дону: Изд-во «Феникс», 2000. – 320 с.
35. Остромогильский А.Х., Петрухин В.А., Кокорин А.О. и др. Свинец, кадмий, мышьяк и ртуть в окружающей среде: моделирование глобального круговорота // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. – Л.: Гидрометеониздат, 1987. – Вып. 4. – С. 122-147.
36. Охрана природы (ССОП). Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. ГОСТ 17.4.1.02-83. (Переиздание, август 2008 г.).
37. Панин М.С. Аккумуляция тяжелых металлов растениями Семипалатинского Прииртышья. – Семипалатинск: ГУ «Семей», 1999. – 308 с.
38. Первунина Р.И. Состояние кадмия в дерново-подзолистых почвах и поступление его в растения: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М., 1983. – 193 с.
39. Переломов Л.В. Факторы иммобилизации тяжелых металлов в серых лесных и аллювиальных почвах Среднерусской возвышенности: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М., 2001. – 20 с.
40. Растения в экстремальных условиях минерального питания / под ред. М.Я. Школьника, Н.В. Алексеевой-Поповой. – Л.: Наука, 1983. – 176 с.
41. Роева Н.Н., Ровинский Ф.Я., Кононов Э.Я. // Журнал аналитической химии, 1996. – Т. 51. № 4. С. 384-397.
42. Рубин Б.А. Физиология растений. – М.: Наука, 1976. – 575 с.
43. Сает Ю.Е., Раевич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. – М., 1990. – 335 с.
44. Сика аya Эдмон, Черных Н.А. Тяжелые металлы в почвах и растительном покрове Республики Кот-д'Ивуар. – М., 2003. – 120 с.
45. Соколов О.А., Черников В.А. Экологическая безопасность и устойчивое развитие. Кн. 1: Атлас распределение тяжелых металлов в объектах окружающей среды. – Пушкино, ОНТИ ПНЦ РАН, 1999 – 164 с.
46. Соколов О.А., Черников В.А., Лукин С.В. Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды. – 2-е изд., доп. – Белгород: КОНСТАНТА, 2008. – 188 с.
47. Справочник по элементарной химии / под ред. А.Т. Пилипенко. 2-е изд., перераб. и доп. – К.: Наукова думка, 1977 – 544 с.
48. Стрнад В. Комплексообразование меди, цинка, свинца и кадмия с фульвокислотами природных вод: автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 1984. – 24 с.
49. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах /Под ред. Н.Г. Зырина и Л.К. Садовниковой. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. – 208 с.

50. Черников В.А., Соколов О.А., Лукин С.В. Экология пищевых продуктов. – Белгород: КОНСТАНТА, 2013. – 606 с.
51. Черных Н.А. Влияние различного содержания цинка, свинца и кадмия в почве на состав и качество растительной продукции: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – М., 1988. – 27 с.
52. Черных Н.А. Закономерности поведения тяжелых металлов в системе почва-растение при различной антропогенной нагрузке: Докт. дис. – М., 1995. – 386 с.
53. Черных Н.А., Прасанна Джагат Формы и трансформация соединений свинца и кадмия в разных типах почв // Вестник РУДН. Сер. Экология и безопасность жизнедеятельности, 2000. – № 4. – С. 82-89.
54. Черных Н.А., Милащенко Н.З., Ладонин В.Ф. Экоотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами. – М.: Изд-во «Агроконсалт», 1999. – 176 с.
55. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. – М.: Изд-во «Агроконсалт», 2002. – 200 с.
56. Черных Н.А., Сидоренко С.Н. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере: монография. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.
57. Ширкин Л.А. Миграция и трансформация тяжелых металлов из гальваношламов в почвах: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Владимир, 2002. – 24 с.
58. Якупов И.Ж. Тяжелые металлы в почвах Приуралья: – автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Уфа, 2013. – 19 с.
59. Austenfeld F.A. Zur Phytotoxizität von Nickel und Kobalt-salzen in Hydrokultur bei *Phaseolus vulgaris*. // L.-Z. Pflanzenernähr. u. Bodenkunde, 1979. – Bd. 142. – H.6. – S. 769-777.
60. Bộ Tài nguyên và Môi trường (2014). Báo cáo môi trường quốc gia năm 2012 – Báo cáo môi trường nước mặt. Hà Nội. – 117 tr.
61. Browman M. G., Spalding B.P. Reduction of radiocesium mobility in acid soils by carbonate treatment // J. Environ. Anal. – 1984. – Vol. 13. – № 1. – P. 166-172.
62. Brummer G.W., Gerth J., Herms U. // Z. Pflanzenernähr und Bodenk. – 1986. – № 149. – V. 4. – S. 382-398.
63. Cataldo D.A., Wildung R.F. Soil and plant factors influencing the accumulation of heavy metals by plants // Environ. Health Perspect. – 1978. – № 27. – P. 149-159.
64. Cavallaro N., Mc. Brige N.B. Activities of Cu and Cd in soil solutions as affected by pH // Soil Sci. Amer. J. – 1980. – Vol. 44. – № 4. – P. 729-732.
65. Chernykh N.A., Ngo The Cuong, Chan Hoan Kuok, Baeva Yu.I., Grachev V.A. The regularities of heavy metals and arsenic accumulation in the vegetation of riverside depending on the level of technogenic load // Journal of Pharmaceutical Sciences and Research (India). ISSN09751459. – 2018. – Vol. 10(4). – P. 800-804.

66. Davies B.E. Applied Soil Trace Elements // John Wiley and Sons. – New York, 1980. – P. 482.
67. Elliot M.A., Denny C.M. Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands // J. of Environ. Quality. – 1982. – Vol. 11. – № 4. – P. 658-662.
68. Esser J., Bassam N.El. On the mobility of cadmium under aerobic soil conditions // Environ. Pollut. – 1981. – № 1. – P. 15-31.
69. Forbes E.A., Posner A.M., Quirk J.P. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite // J. Soil Sci. – 1976. – Vol. 27. – № 2. – P. 154.
70. Furr A.K., Parkinson T.F., Bache C.A. et. al. Multielement absorption by crops grown on soil amended with municipal sludges ashes // J. Agric. Food Chem. –, 1980. – V. 660. – № 28.
71. Hesterberg D. Behavior of inorganic compounds in soil and groundwater // Paper prepared for Hall Institute Course on Contaminated Soils // Harwit, The Netherlands. – May, 1992. – P. 25.
72. Hildebrand E.E., Blume W.E. Lead fixation by clay minerals. – Naturwissenschaften, 1974. – 61. – 169.
73. Kitagishi K., Yamane I. (Eds.) Heavy Metal Pollution in Soils of Japan. – Tokyo: Japan Science Society Press, 1981. – P. 302.
74. Lane S.D., Martin E.S., Garrod J.F. Lead toxicity effects on indole-3-acetic acid – induced cell elongation // Planta. – 1978. – Vol. 144. – № 1. – P. 79-84.
75. Levi R., Francis C.W. Adsorption and desorption of cadmium on clay complex // Sci. Activ. 1971-1974 – Inst. Soils and Water, Bet Dagan, 1975. – P. 85.
76. Lindsay W.L. Chemical Equilibria in Soils, Wiley-Interscience. – New York, 1979. – P. 449.
77. Miller D.R., Buchanan J.M. // Report series, monitoring and assessment research center. – Chelsea: University of London, 1979. – 42 p.
78. Nazneen S., Patel P. Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Surface Sediments of Chilika Lagoon, East Coast of India // Journal of Environmental Science, Toxicology and Food Technology. – 2016. – № 10. – P. 63-71.
79. Nguyen Thi Thuong, Yoneda M., Shimada Y., Matsui Y. Assessment of trace metal contamination and exchange between water and sediment systems in the To Lich River in inner Hanoi, Vietnam Environ // Earth Sci. – 2015. – V. 73. – I. 7. – P. 3925-3936.
80. Norvell W.A. Surface reactions of heavy metals with clay, oxides, and humic substances // Agrochemicals in soils. – 1980. – P. 280.
81. Paramasivam K., Ramasamy V., & Suresh G. (2015). Impact of sediment characteristics on the heavy metal concentration and their ecological risk level of surface sediments of Vaigai river, Tamilnadu, India // Spectro-

- chimica Acta, Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 137, 397-407.
82. Parween M., Ramanathan A. L., & Raju N. J. Waste water management and water quality of river Yamuna in the megacity of Delhi // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2017. – doi:10.1007/s13762-017-1280-8.
  83. Pelzer J. Einflub des pH-Wertes auf die Verteilung von Blei, Cadmium und Nickel Zurscher Boden und Boden Losung // *Arch. Acker. – und Pflanzenbau und Bodenk.* – 1987. – Vol. 31. – № 5. – S. 321-325.
  84. Priyanka Patel N., Janardhana Raju B.C., Sundara Raja Reddy U., Suresh D.B., Sankar T.V. K. Reddy (2017). Heavy metal contamination in river water and sediments of the Swarnamukhi River Basin, India: risk assessment and environmental implications. DOI 10.1007/s10653-017-0006-7.
  85. Reaves G.A., Berrow M.L. The lead content of the soil of the wigtownshire area of Scotland // *J. Sci. Food and Agr.* – 1979. – Vol. 30. – № 1. – P. 1-7.
  86. Scokard P.O., Mceus-Verdinne K. Influence of the soil properties on the physico-chemical behaviour of Cd, Zn, Cu and Pb in polluted soils // *Contam. Soil. 1-st Int. TNO Conf. Utrecht, 11-15 Nov., 1985-Dordrechf e.a.*: 1986. – P. 129-131.
  87. Smith R.A.N., Bradshaw A.D. The use of metal tolerant plant populations for the reclamation of metalliferous wastes // *J. Apply Ecology*. – 1979. – Vol. 16. – № 2. – P. 595-612.
  88. Sposito G. The chemistry of soils // New York, Oxford, C.V. Press, 1989.
  89. Stevenson F.J. Stability constants of Cu, Pb and Cd complexes with humic acids // *Soil Sci. Soc. Amer. J.* – 1976. – Vol. 40. – P. 213.
  90. Takamatsu T., Yoshida T. Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes // *Soil Sci.* – 1978. – Vol. 125. – № 6. – P. 200-215.
  91. Xiaoling Ma , Hang Zuo, Mengjing Tian, Liyang Zhang, Jia Meng, Xuening Zhou, Na Min, Xinyuan Chang, Ying Liu. Assessment of heavy metals contamination in sediments from three adjacent regions of the Yellow River using metal chemical fractions and multivariate analysis techniques // *Chemosphere*. – 2016. – 144. 264-272.
  92. Ure A.M., Bacon J.R., Berrow M.L., Watt J.J. The total trace element content of some Scottish soils by spark source mass spectrometry // *Geoderma*. – 1979. – V. 22. – № 1.
  93. Wildung R.E., Garland T.R., Drucker H. Transformation of trace metals by soils microorganisms // *Agronomy Abstracts, ASA, SSSA and CSSA Annual Meetings, Houston, Texas, November, 28 – December, 1976.* – № 3. – P. 145-159.
  94. Wu L., Bradshaw A.D., Thurman D.A. The potential for evolution of heavy metal tolerance. III. The rapid evolution of copper tolerance in *Agrostis stolonifera* // *Heredity*. – 1975. – Vol. 23. – № 2. – P. 165-187.



URL: <https://pixabay.com/ru/>

## Глава 2. РАДИОАКТИВНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ЭКОСИСТЕМ



Несмотря на то что в настоящее время значительное внимание уделяется вопросам защиты окружающей среды от техногенного загрязнения, а экоцентрические взгляды на безопасность биоты стали играть первостепенную роль, уровень антропогенного воздействия на природу остается достаточно высоким. Так, остаются нерешенными проблемы в области радиоактивного загрязнения природной среды, произошедшего в результате аварий на атомных станциях, ядерных предприятиях, а также при испытаниях ядерного оружия. Популяции растений и животных, населяющие загрязненные вследствие таких инцидентов территории, подвергаются радиационному воздействию низкой интенсивности и являются уникальными с точки зрения возможности изучения ме-

ханизмов их адаптации к хроническому техногенному стрессу и разработки стратегий защиты живых организмов от подобного влияния. С целью выяснения механизмов адаптации живых организмов к неблагоприятным воздействиям необходимо изучение ответных реакций на разных уровнях биологической организации – от молекулярного до экосистемного. Однако данные, полученные рядом ученых в настоящее время, уже позволяют заключить, что даже относительно невысокие мощностные дозы хронического радиационного воздействия способны выступать в качестве экологического фактора, ускоряя микроэволюционные процессы в облучаемых популяциях и изменяя их генетическую структуру [7; 18 и др.].

## 2.1. Основные понятия ядерной физики

Для более полного понимания материала ниже приведены основные понятия, используемые в данной главе.

Атом состоит из ядра и движущихся по орбиталим электронов. Заряд электронов нейтрализует заряд ядра, поэтому атом является электронейтральным. Ядро состоит из нуклонов, то есть нейтронов и протонов. Общее количество нуклонов в ядре называют массовым числом ( $A$ ). Заряд ядра равен числу протонов и атомному номеру ( $Z$ ) химического элемента в периодической системе элементов, масса ядра практически равна массе атома (масса электронов вносит незначительный вклад). Химические свойства элементов определяются числом внешних электронов, масса ядра не влияет на химические свойства. Атомы с различными  $Z$  и  $A$  называют нуклидами. В природе существуют элементы, состоящие из атомов с разными атомными массами ( $A$ ), но одинаковым атомным номером ( $Z$ ). Эти атомы являются *изотопами* одного и того же элемента, у них одинаковое число протонов в ядре и разное число нейтронов. Атомы с одним и тем же  $A$ , но с различным  $Z$  называют *изобарами*.

Массовое число и атомный номер радионуклида указывают соответственно вверху и внизу слева от символа соответствующего элемента. Например,  $^{226}_{88}\text{Ra}$ ,  $^{222}_{86}\text{Rn}$ ,  $^{90}_{38}\text{Sr}$ .

Химические свойства изотопов одного элемента одинаковы. Некоторые изотопы являются нестабильными, поэтому подвержены *радиоактивному распаду*, то есть один радионуклид превращается в другой и при этом испускается ядерное излучение. *Ра-*

**диоактивность** – самопроизвольное превращение ядер, сопровождающееся испусканием частиц и (или) фотонов.

Элементы, расположенные в конце периодической системы (после висмута), не имеют стабильных изотопов. Подвергаясь радиоактивному распаду, они превращаются в другие элементы. Если вновь образовавшийся элемент радиоактивен, он тоже распадается, превращаясь в третий элемент, и т.д. до образования устойчивых изотопов. Ряд элементов, образовавшихся подобным образом один из другого, называется **радиоактивным рядом**. Известны три естественных радиоактивных ряда: ряд урана, начинающийся с  $^{238}\text{U}$ , тория  $^{232}\text{Th}$  и актиния  $^{235}\text{U}$  – «актиноуран».

Мерой радиоактивности вещества является активность.

**Активность** радиоактивного источника – число элементарных радиоактивных распадов в единицу времени. **Удельная активность** – активность, приходящаяся на единицу массы вещества источника.

**Единицы измерения активности:** в международной системе единиц (СИ) единицей абсолютной активности является «беккерель» (в честь Анри Беккереля, открывшего явление радиоактивности), внесистемная единица – «кюри».

1 Бк = 1 распад/с – активность такого количества вещества, в котором за 1 с происходит 1 распад.

$$1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк.}$$

Испускаемое радиоактивными веществами излучение вызывает ионизацию атомов вещества и их возбуждение, приводящие к выделению тепловой энергии. Данное излучение получило название ионизирующего.

В соответствии с Федеральным законом № 3 от 9 января 1996 года «О радиационной безопасности населения» [42] **ионизирующее излучение** – это излучение, которое создается при радиоактивном распаде, ядерных превращениях, торможении заряженных частиц в веществе и образует при взаимодействии со средой ионы разных знаков.

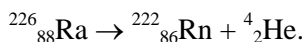
Характерными единицами энергии в ядерной физике являются **электронвольт (эВ)**, **килоэлектронвольт** ( $1 \text{ кэВ} = 10^3 \text{ эВ}$ ) и **мегаэлектронвольт** ( $1 \text{ МэВ} = 10^6 \text{ эВ}$ ). Электронвольт соответствует энергии электрона, приобретенной в результате прохождения разности потенциалов, равной одному вольту:

$$1 \text{ эВ} = 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = 1,602 \cdot 10^{-12} \text{ эрг.}$$

К основным видам радиоактивного распада относятся  $\alpha$ -распад (испускание ядер гелия –  ${}^4_2\text{He}$ ),  $\beta$ -распад (включая испускание электрона, позитрона или захват ядром орбитального электрона), электронный захват и спонтанное деление тяжелых ядер.

**$\alpha$ -Излучение** представляет собой поток ядер гелия, обладающих большой скоростью. Эти ядра имеют массу 4 и заряд +2. Для записи используют символ  ${}^4_2\text{He}$  или  $\text{He}^{2+}$ .

Если какой-либо элемент испускает  $\alpha$ -частицу, то ядро его атома теряет два протона и два нейтрона. Из-за потери двух протонов атомный номер радиоактивного элемента уменьшается на 2 (табл. 2.1), и, следовательно, происходит образование нового элемента. Например, когда нуклид радия-226 теряет  $\alpha$ -частицу, образуется нуклид радона-222. Это превращение записывается следующим образом:



Энергия  $\alpha$ -частицы составляет примерно 5-10 МэВ, то есть почти в миллион раз больше энергии электрона в атоме, поэтому  $\alpha$ -частицы, проходя через вещество, вызывают в нем значительные разрушения. Поскольку ядра гелия имеют положительный заряд, они притягивают электроны, тем самым проявляя высокую ионизирующую способность. Ионизация вещества, в которое они попадают, приводит к образованию атомов гелия:  $\text{He}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{He}$ . Сравнительно большой размер ядер гелия ограничивает проникающую способность  $\alpha$ -излучения по сравнению с  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучением.

Таблица 2.1

Виды радиоактивного излучения

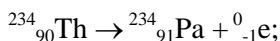
Излучение	Свойства испускаемых частиц		Изменения радиоактивного ядра	
	Заряд	Масса	Атомный номер	Массовое число
$\alpha$	+2	4	-2	-4
$\beta$	-1	0	+1	прежнее
$\beta^+$	+1	0	-1	прежнее
$\gamma$	0	0	прежний	прежнее

При  **$\beta$ -распаде** нейтрон внутри ядра самопроизвольно превращается в протон и при этом испускает электрон (или, наоборот, протон переходит в нейтрон с испусканием позитрона). Кроме

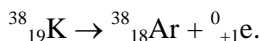


электрона и позитрона при  $\beta$ -распаде возникают также нейтрино и антинейтрино, однако их воздействие на вещество ничтожно.

*$\beta$ -излучение* (обычно обозначаемое просто как  $\beta$ -излучение) – поток электронов, движущихся со скоростью, которая сравнима со скоростью света. Эти электроны испускаются неустойчивыми ядрами в результате распада нейтрона:  ${}^1_0\text{n} \rightarrow {}^1_1\text{p} + {}^0_{-1}\text{e}$ . Так как в результате распада нейтрона в ядре образуется дополнительный протон, то атомный номер увеличивается на единицу. Так происходит образование нового элемента. Например, когда нуклид торий-234 теряет электрон, образуется протактиний-234. При этом массовые числа обоих нуклидов одинаковы (табл. 2.1):



*$\beta^+$ -излучение* обусловлено испусканием позитронов радиоактивными ядрами. Позитроны являются аналогами электронов, но в отличие от них имеют положительный заряд. Позитроны образуются в результате превращения протона в нейтрон:  ${}^1_1\text{p} \rightarrow {}^1_0\text{n} + {}^0_{+1}\text{e}$ . Поскольку новый нуклид имеет на один протон меньше, но на один нейтрон больше, чем прежний нуклид, при этом не происходит изменения массового числа. Однако атомный номер нового нуклида оказывается меньше на единицу (см. табл. 2.1). Например:

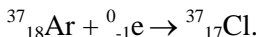


Радиоактивные превращения ядер часто сопровождаются испусканием нескольких  $\gamma$ -квантов (фотонов жесткого электромагнитного излучения).

*$\gamma$ -Излучение* представляет собой электромагнитное излучение с высокой энергией, подобное рентгеновским лучам, но с меньшими длинами волн. Высокая энергия и малая длина волны обуславливают большую проникающую способность  $\gamma$ -лучей. Однако они обладают меньшей ионизирующей способностью, чем  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучение. Испускание  $\gamma$ -лучей происходит, когда нуклид испускает  $\alpha$ - или  $\beta$ -частицы.  $\gamma$ -Лучи не отклоняются в электрических и магнитных полях.

Испускание  $\gamma$ -лучей происходит также в процессе *электронного захвата*. В этом процессе ядро захватывает электрон, находящийся на K- или L-оболочке. В результате происходит превращение одного из протонов в нейтрон. Массовое число нуклида

при этом не изменяется, но его атомный номер уменьшается на единицу. Например:



**Спонтанным делением** называется самопроизвольный распад ядер тяжелых элементов на два (иногда на три или на четыре) ядра элементов середины периодической системы. Варианты такого деления очень разнообразны, так что общих правил смещения по периодической системе не существует; чаще всего происходит распад исходного ядра на тяжелый и легкий осколки, несущие соответственно 60 и 40% заряда и массы исходного ядра. Относительное содержание нейтронов в ядрах изотопов тяжелых элементов выше, чем в ядрах устойчивых изотопов середины периодической системы. Поэтому при спонтанном делении распадающееся ядро испускает 2-4 нейтрона; образующиеся ядра все еще содержат избыток нейтронов, оказываются неустойчивыми и поэтому претерпевают последовательный ряд  $\beta^-$ -распадов.

## 2.2. Взаимодействие ионизирующих излучений с веществом

Как было указано выше, результатом взаимодействия ядерных излучений с веществом является ионизация атомов вещества и их возбуждение, приводящие к выделению тепловой энергии.

Для  $\alpha$ -частиц характерны большая ионизирующая способность и малый пробег. Энергия  $\alpha$ -частиц, испускаемых радиоактивными нуклидами, не превышает 10 МэВ. Пробег таких частиц в воздухе составляет 0,106 м, в биологической ткани –  $0,13 \cdot 10^{-3}$  м. Электроны отличаются значительно большим пробегом, чем  $\alpha$ -частицы. Так, пробег  $\beta$ -частиц с энергией 5 МэВ в воздухе составляет 22,3 м, в биологической ткани – 0,021 м [13].

Взаимодействие  $\gamma$ -лучей с веществом происходит в результате трех физических явлений: фотоэлектрического эффекта (испускания электронов веществом под действием света или любого другого электромагнитного излучения), комптоновского рассеяния (некогерентного – несогласованного, рассеяние фотонов на свободных электронах, сопровождающегося изменением частоты фо-

тонов, часть энергии которых после рассеяния передается электронам) и образования электрон-позитронных пар.

Биологическое действие ионизирующих излучений определяется, прежде всего, количеством энергии, выделенной в результате взаимодействия в биологических тканях.

Средняя энергия излучения, поглощенная в единице массы облучаемого вещества, называется *поглощенной дозой (D)*.

$$D = \frac{\overline{de}}{dm},$$

где  $\overline{de}$  – средняя энергия, переданная ионизирующим излучением веществу, находящемуся в элементарном объеме, а  $dm$  – масса вещества в этом элементарном объеме.

В системе единиц СИ поглощенная доза измеряется в *греях* (1 Гр = 1 Дж/кг). Более распространенной единицей является *рад*, равный одной сотой доле грея (1 Гр = 100 рад =  $6,241 \cdot 10^{15}$  эВ/г).

**Керма** – сумма начальных кинетических энергий всех заряженных частиц, освобождённых незаряженным ионизирующим излучением (таким как фотоны или нейтроны) в образце вещества, отнесённая к массе образца. Керма в общем случае отличается от поглощённой дозы. При низких энергиях первичного излучения керма примерно равна поглощённой дозе, тогда как при высоких энергиях  $K$  намного выше поглощённой дозы, поскольку часть энергии уносится из поглощающего объёма в форме рентгеновского тормозного излучения или быстрых электронов. Единица кермы, как и поглощённой дозы, – джоуль на килограмм (Дж/кг), или грей (Гр).

Мерой ионизационного действия излучения является так называемая *экспозиционная доза*. Это простейший способ оценки ионизирующего действия излучения в воздухе. Понятие экспозиционной дозы установлено только для фотонного излучения в диапазоне энергий фотонов от нескольких КэВ до 3 МэВ. Экспозиционная доза также не учитывает ионизацию, обусловленную поглощением тормозного излучения, что для рассматриваемого диапазона энергий несущественно. В качестве дозиметрической величины, используемой для установления пределов допустимого облучения человека, не используется с 1954 г., когда было введено

понятие поглощенной дозы, применимое для любых типов ионизирующего излучения. Экспозиционная доза измеряется в *кулонах на килограмм (Кл/кг)*. Внесистемной единицей является *рентген (Р)*. Он соответствует образованию  $2,08 \cdot 10^9$  пар ионов в  $1 \text{ см}^3$  воздуха при  $t = 0^\circ \text{C}$  и  $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$  рентгеновскими лучами или  $\gamma$ -лучами с энергией менее 3 МэВ.

$$1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг.}$$

Принимая энергию образования пары ионов равной 34 эВ, получим соотношение между рентгеном и греем или радом:

- в воздухе  $1 \text{ Р} = 8,8 \cdot 10^{-3} \text{ Гр} = 0,88 \text{ рад}$ ;
- в биологических тканях в среднем  $1 \text{ Р} = 9,3 \cdot 10^{-3} \text{ Гр} = 0,93 \text{ рад}$ .

Для оценки возможного учета различия биологического действия различных излучений введено понятие *относительной биологической эффективности (ОБЭ)*. Регламентированные значения ОБЭ называют *коэффициентами качества излучения (Q) или взвешивающими коэффициентами для отдельных видов излучения ( $W_R$ )*. Для рентгеновского и  $\gamma$ -излучения, электронов и позитронов  $W_R$  принят равным единице, для  $\alpha$ -частиц с энергией  $< 10 \text{ МэВ}$  он равен 20.

Произведение поглощенной дозы  $D_{T,R}$  в органе или ткани  $T$  на соответствующий взвешивающий коэффициент для данного излучения  $W_R$  называется *эквивалентной дозой ( $H_{T,R}$ )*:

$$H_{T,R} = W_R \cdot D_{T,R}.$$

Если поле излучения состоит из нескольких излучений с различными величинами  $W_R$ , то эквивалентная доза определяется в виде

$$H_T = \sum_R W_R \cdot D_{T,R}.$$

Единицей ее измерения в системе СИ является *зиверт (Зв)*, внесистемной единицей – биологический эквивалент рада (*бэр*), равный одной сотой доле зиверта:  $1 \text{ Зв} = 100 \text{ бэр}$ .

С целью оценки ущерба здоровью человека при неравномерном облучении введено понятие *эффективной эквивалентной дозы ( $H_{эфф.}$  или  $E$ )*, применяемой при оценке возможных стохастических эффектов – злокачественных образований:

$$E = \sum_T W_T \cdot H_T,$$

где  $H_T$  – среднее значение эквивалентной дозы в органе или ткани;  $W_T$  – взвешивающий коэффициент, равный отношению ущерба облучения органа или ткани к ущербу облучения всего тела при одинаковых эквивалентных дозах.

В соответствии с Федеральным законом № 3 от 9 января 1996 г. «О радиационной безопасности населения» [42], **эффективная доза** – величина воздействия ионизирующего излучения, используемая как мера риска возникновения отдаленных последствий облучения организма человека и отдельных его органов с учетом их радиочувствительности.

Приращение поглощенной, экспозиционной, эквивалентной или эффективной дозы в единицу времени называют **мощностью** соответствующей дозы:

$$\frac{dD}{dt} \text{ (Гр/с); } \frac{dX}{dt} \text{ (Кл/кг·с); } \frac{dH}{dt} \text{ (Зв/с); } \frac{dE}{dt} \text{ (Зв/с).}$$

Приращение кермы в единицу времени называется мощностью кермы, она измеряется в Гр/с.

На практике за единицу времени могут приниматься час, сутки, год.

Следует отметить, что мощность экспозиционной дозы характеризует только источник излучения, а о возможных последствиях излучения можно судить только приблизительно.

Для оценки последствий облучения больших контингентов населения используют **коллективные дозы**. Они равны произведению средней индивидуальной поглощенной, эквивалентной или эффективной эквивалентной дозы на число облучаемых людей. Единицами измерения коллективных доз являются *человеко-грей* или *человеко-зиверт* (чел.-Гр или чел.-Зв).

В табл. 2.2 приведена краткая характеристика основных системных и внесистемных единиц измерения.

Таблица 2.2

## Основные единицы измерения

Величина	Название, обозначение, определение			Внесистемные единицы
	Сокращенное обозначение	Единицы СИ		
Активность	A	Бк	Беккерель равен одному распаду в секунду; расп./с	Ки Ки равен $3,7 \cdot 10^{10}$ распадов в секунду; $1 \text{ Ки} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Бк}$
Поглощенная доза	D	Гр	Грей – поглощенная доза излучения, соответствующая энергии 1 Дж ионизирующего излучения любого вида, переданной облученному веществу массой 1 кг; 1 Дж/кг	1 рад = 0,01 Гр  рад (Radiation Absorbed Dose)
Экспозиционная доза	X	Кл/кг	Кулон на килограмм – экспозиционная доза фотонного излучения, при которой ионизация в сухом атмосферном воздухе массой 1 кг производит ионы, несущие заряд каждого знака, равный 1 Кл	Р  Рентген соответствует образованию $2,08 \cdot 10^9$ пар ионов в $1 \text{ см}^3$ воздуха при $t = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ и $p = 760 \text{ мм рт. ст.}$ рентгеновскими лучами или $\gamma$ -лучами с энергией менее 3 МэВ; $1 \text{ Р} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ Кл/кг}$
Эквивалентная доза	H	Зв	Зиверт – эквивалентная доза любого вида излучения, поглощенная в 1 кг биологической ткани, создающая такой же биологический эффект, как и поглощенная доза в 1 Гр фотонного излучения	бэр  Бэр – энергия любого вида излучения, поглощенная в 1 г ткани, при которой наблюдается тот же биологический эффект, что и при поглощенной дозе в 1 рад фотонного излучения; $1 \text{ Зв} = 100 \text{ бэр}$

Величина	Название, обозначение, определение			
	Сокращенное обозначение	Единицы СИ		Внесистемные единицы
Керма	К	Гр	Грей	Рад
Мощность поглощенной дозы	PD	Гр/с	Грей в секунду	Рад в секунду
Мощность экспозиционной дозы	PX	Кл/кг·с	Кулон на килограмм в секунду	Рентген в секунду
Мощность эквивалентной дозы	RH	Зв/с	Зиверт в секунду	Бэр в секунду
Мощность кермы	RK	Гр/с	Грей в секунду	Рад в секунду

## 2.3. Краткая характеристика ряда наиболее распространенных радионуклидов

### 2.3.1. Водород – H (Hydrogenium)

**Общие сведения.** Водород – первый элемент периодической системы элементов.  $H_2$  – лёгкий бесцветный газ. В смеси с воздухом или кислородом горюч и взрывоопасен, растворим в этаноле и ряде металлов: железе, никеле, палладии, титане, платине, ниобии.

Водород имеет три изотопа: протий  $^1H$  (H), дейтерий  $^2H$  (D) и тритий  $^3H$  (T). Их массовые числа равны 1, 2 и 3. Протий и дейтерий стабильны, тритий – радиоактивен. В природных соединениях дейтерий и протий в среднем содержатся в отношении 1:6899 (по числу атомов). Естественное содержание трития в природе чрезвычайно мало, примерно 1 атом на  $10^{18}$  атомов водорода.

Ядро атома водорода  $^1H$  содержит один протон, ядра дейтерия и трития включают, помимо протона, соответственно один и два нейтрона.

Тритий – бесцветный газ, мягкий  $\beta$ -излучатель с максимальной энергией 16,8 кэВ. Период полураспада ( $T_{1/2}$ ) составляет 12,34 года.

В природе тритий образуется в верхних слоях атмосферы в результате взаимодействия космических излучений ( $\gamma$ - и нейтронное излучение высоких энергий) с N, O и Ar.

Около 99% количества природного трития превращается в тритированную воду –  $^3HON$ , поэтому его поведение в различных средах описывается закономерностями поведения воды и зависит от процессов ее переноса.

В окружающую среду тритий поступает вследствие антропогенной деятельности, образуясь при работе реакторов АЭС, при переработке отработанного ядерного топлива, при испытаниях ядерного и термоядерного оружия. Общее количество трития на планете  $92,5 \cdot 10^{10} - 185 \cdot 10^{10}$  МБк, при этом 65% содержится в океане, 27% – в водоемах континентов и литосфере, 8% – в атмосфере.

Соединения трития, особенно в форме тритиевой воды, очень хорошо всасываются организмом и быстро распределяются по органам и тканям. Выводится из организма с мочой и потом, период полувыведения составляет 10 сут. Но около 1% трития в организме прочно соединяется и очень плохо поддается выведе-



нию. В тканях тритий избирательно накапливается в ядерных структурах (включаясь в тимидин) или в протоплазме (включаясь в цитидин).

В организме тритий вызывает острые и отдаленные эффекты. Он угнетает кроветворение, вызывает геморрагический синдром, поражение генетического аппарата, злокачественные новообразования и т.д. Хроническое облучение тритием снижает массу головного мозга и содержание в нем ДНК и белка.

Тритий практически не представляет опасности как внешний источник облучения, но опасен при попадании внутрь организма.

**Получение и применение.** В промышленных условиях тритий получают облучением лития тепловыми нейтронами. В реакторах чаще облучают соли лития – фториды, или сплавы лития с магнием, из которых легко выделяется тритий.

Тритий применяют в военной технике (как компонент водородной бомбы); для ионизации воздуха в промышленных установках; для снятия электростатических зарядов, для непрерывного контроля за содержанием серы в керосине и нефти и т.д.

### 2.3.2. Калий – K (*Kalium*)

**Общие сведения.** Калий – элемент 1-ой группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы I группы) 4-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 19. Калий – мягкий щелочной металл серебристо-белого цвета.

В природной среде калий встречается только в соединениях с другими элементами, например, в морской воде, а также во многих минералах. Очень быстро окисляется на воздухе и легко вступает в химические реакции, особенно с водой, образуя щёлочь.

Природный калий состоит из трех изотопов: двух стабильных –  $^{39}\text{K}$  (93,22%) и  $^{41}\text{K}$  (6,77%) и одного радиоактивного  $^{40}\text{K}$  (0,01%). Кроме того, известно девять радиоактивных искусственных изотопов с массовыми числами 37, 42-44, наибольшее практическое значение из которых имеет  $^{42}\text{K}$ .

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{38}\text{K}$	7,636 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{38}\text{Ar}$ стаб.
$^{40}\text{K}$	$1,28 \cdot 10^9$ лет	Захват электрона, $\beta^-$	$^{40}\text{Ca}$ стаб., $^{40}\text{Ar}$ стаб.
$^{42}\text{K}$	12,36 ч	$\beta^-$	$^{42}\text{Ca}$ стаб.
$^{43}\text{K}$	22,6 ч	$\beta^-$	$^{43}\text{Ca}$ стаб.
$^{44}\text{K}$	22,13 мин	$\beta^-$	$^{44}\text{Ca}$ стаб.
$^{45}\text{K}$	20 мин	$\beta^-$	$^{45}\text{Ca}$ радиоакт.

В биологических объектах  $^{40}\text{K}$  относится к основным (по активности) естественным радионуклидам и своим излучением создает естественное (фоновое) облучение. Это  $\beta$ -излучатель с энергией 1,32 МэВ. В каждом грамме природного калия содержится 27 Бк  $^{40}\text{K}$ . При распаде данный изотоп превращается в основном в стабильный изотоп кальция  $^{40}\text{Ca}$ .

Радиоактивные изотопы калия поступают в организм главным образом с пищей и водой. Калий практически полностью всасывается из желудочно-кишечного тракта и равномерно распределяется в органах и тканях. Выделение калия из организма происходит преимущественно с мочой. Период полувыведения калия из организма составляет 58 сут.

**Получение и применение.**  $^{42}\text{K}$  получают при облучении нейтронами стабильного калия и используют как индикатор в аналитической химии, биологии и медицине.

### 2.3.3. Цезий – Cs (*Caesium*)

**Общие сведения.** Цезий – элемент 1-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы I группы) 6-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 55. Цезий – мягкий щелочной металл серебристо-жёлтого цвета, очень сильный восстановитель. Своё название цезий получил из-за наличия двух ярких синих линий в эмиссионном спектре (от лат. *caesius* – небесно-голубой).

Природный цезий состоит из одного стабильного изотопа –  $^{133}\text{Cs}$ . Кроме того, известно 23 радиоактивных изотопа данного элемента с массовыми числами 123-132, 134-144. Наибольшее практическое значение имеет  $^{137}\text{Cs}$ , относящийся к основным дозобразующим радионуклидам среди продуктов деления.  $^{137}\text{Cs}$  –  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатель с максимальной энергией  $\beta$ -излучения 1,76 МэВ.

Ниже приведены некоторые ядерно-физические свойства ряда изотопов цезия:

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{125}\text{Cs}$	45 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{125}\text{Xe}$ радиоакт.
$^{126}\text{Cs}$	1,64 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{126}\text{Xe}$ стаб.
$^{127}\text{Cs}$	6,25 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{127}\text{Xe}$ радиоакт
$^{128}\text{Cs}$	3,9 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{128}\text{Xe}$ стаб.
$^{129}\text{Cs}$	32,06 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{129}\text{Xe}$ стаб.
$^{130}\text{Cs}$	29,9 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{130}\text{Xe}$ стаб.

$^{131}\text{Cs}$	9,69 суток	Захват электрона, $\beta^+$	$^{131}\text{Xe}$ стаб.
$^{132}\text{Cs}$	6,475 суток	Захват электрона, $\beta^+$ , $\beta^-$	$^{132}\text{Xe}$ стаб., $^{132}\text{Ba}$ стаб.
$^{134}\text{Cs}$	2,062 года	Захват электрона, $\beta^-$	$^{134}\text{Xe}$ стаб., $^{134}\text{Ba}$ стаб.
$^{135}\text{Cs}$	$2,3 \cdot 10^6$ лет	$\beta^-$	$^{135}\text{Ba}$ стаб.
$^{136}\text{Cs}$	13,1 суток	$\beta^-$	$^{136}\text{Ba}$ стаб.
$^{137}\text{Cs}$	30 лет	$\beta^-$	$^{137\text{m}}\text{Ba}$ стаб., $^{137}\text{Ba}$ стаб.
$^{138}\text{Cs}$	32,2 мин	$\beta^-$	$^{138}\text{Ba}$ стаб.

$^{137}\text{Cs}$  и  $^{134}\text{Cs}$  относятся к числу наиболее подвижных в биологических системах изотопов, что определяется тем, что это радиоизотопы щелочного элемента, химического аналога биогенно важного элемента К. Именно калий является химическим носителем  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{134}\text{Cs}$  в природной среде.

Наибольшую биологическую опасность представляет  $^{137}\text{Cs}$ . При попадании в организм животных с кормом он всасывается в кровь полностью и равномерно распределяется по тканям и органам. Тип распределения цезия у разных животных практически одинаков и не зависит от пути поступления в организм. Кратность накопления и интенсивность выведения цезия имеют прямую зависимость от массы животного.

Через дыхательные пути в организм человека поступает около 0,25% поступления через желудочно-кишечный тракт. Выведение цезия из организма происходит в основном через почки. За месяц выделяется до 80% введенного количества  $^{137}\text{Cs}$ .

**Получение и применение.** Радиоизотопы цезия образуются при делении ядер атомов тяжелых элементов в ядерных реакторах или при ядерных взрывах, а также с помощью ускорителей заряженных частиц. Промышленное получение цезия для нужд народного хозяйства и медицины осуществляют выделением его из смеси осколочных продуктов различными методами (экстракцией, соосаждением, адсорбцией).

Цезий находит применение в химических и радиобиологических исследованиях, в гамма-дефектоскопии и радиационной технологии.  $^{137}\text{Cs}$  используют в качестве источника  $\gamma$ -излучения для контактной и дистанционной лучевой терапии.

#### 2.3.4. Кальций – Ca (Calcium)

**Общие сведения.** Кальций – элемент 2-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы II группы) 4-го периода периодической системы элементов с атомным номером 20.

Кальций – мягкий, химически активный щёлочноземельный металл серебристо-белого цвета.

Природный кальций состоит из шести устойчивых изотопов:  $^{40}\text{Ca}$  (96,94%),  $^{42}\text{Ca}$  (0,647%),  $^{43}\text{Ca}$  (0,135%),  $^{44}\text{Ca}$  (2,09%),  $^{46}\text{Ca}$  (0,003%) и  $^{48}\text{Ca}$  (0,187%). Известны искусственные радиоактивные изотопы кальция с массовыми числами 37, 38, 39, 41, 45, 47, 49 и 50. Основной изотоп –  $^{45}\text{Ca}$ ; максимальный пробег его  $\beta$ -частиц в воде и живой ткани составляет 0,65 мм.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{41}\text{Ca}$	$1,4 \cdot 10^5$ лет	Захват электрона	$^{41}\text{K}$ стаб.
$^{45}\text{Ca}$	163 сут	$\beta^-$	$^{45}\text{Sc}$ стаб.
$^{47}\text{Ca}$	4,53 сут	$\beta^-$	$^{47}\text{Sc}$ радиоакт.
$^{49}\text{Ca}$	8,716 мин	$\beta^-$	$^{49}\text{Sc}$ радиоакт.

Основные пути поступления кальция в организм – пероральный и ингаляционный. Основной орган депонирования кальция – скелет. Максимальное количество радионуклида депонируется в органах и тканях через три часа; через сутки весь кальций определяется в скелете.

**Получение и применение.**  $^{45}\text{Ca}$  получают облучением металлического кальция или его соединений нейтронами в урановом реакторе. Данный изотоп можно также получить при помощи ядерных реакций:  $^{44}\text{Ca}(n, \gamma) ^{45}\text{Ca}$ ;  $^{44}\text{Ca}(d, p) ^{45}\text{Ca}$ ;  $^{45}\text{Sc}(n, p) ^{45}\text{Ca}$  и др.

Меченые соединения  $^{45}\text{Ca}$  применяют в биологии и медицине в качестве изотопного индикатора при изучении процессов минерального обмена в живых организмах. Большую роль играет  $^{45}\text{Ca}$  при изучении обменных процессов в почве, исследовании процессов усвоения кальция растениями. С помощью  $^{45}\text{Ca}$  исследуется движение газов, металла, скрепа и легирующих элементов в доменных и мартеновских печах.

### 2.3.5. Стронций – Sr (Strontium)

**Общие сведения.** Стронций – элемент 2-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы II группы) 5-го периода периодической системы элементов с атомным номером 38. Стронций – мягкий, ковкий и пластичный щёлочноземельный металл серебристо-белого цвета. Обладает высокой химической активностью, на воздухе быстро реагирует с влагой и кислородом, покрываясь жёлтой оксидной плёнкой.

Природный стронций состоит из смеси стабильных изотопов:  $^{84}\text{Sr}$  (0,56%),  $^{86}\text{Sr}$  (9,86%),  $^{87}\text{Sr}$  (7,02%),  $^{88}\text{Sr}$  (82,56%). Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 77-83, 85, 89-99. Наибольший токсикологический эффект представляют  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Sr}$ .

$^{90}\text{Sr}$  является  $\beta$ -излучателем. Биологическое действие  $^{90}\text{Sr}$  обуславливается  $\beta$ -частицами, испускаемыми им самим и его дочерним продуктом  $^{90}\text{Y}$ . Средняя энергия  $\beta$ -частиц  $^{90}\text{Sr}$  равна 0,21 МэВ,  $^{90}\text{Y}$  – 0,87 МэВ. Средняя энергия  $\beta$ -излучения  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Y}$  равна 0,545 МэВ. Средний пробег  $\beta$ -частиц  $^{90}\text{Sr}$  в тканях животных составляет до 0,5 мм, для  $^{90}\text{Y}$  – 4 мм. Ниже приведены ядерно-физические свойства ряда радиоактивных изотопов стронция.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{80}\text{Sr}$	100 мин	Захват электрона	$^{80}\text{Rb}$ радиоакт.
$^{81}\text{Sr}$	25,5 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{81}\text{Rb}$ радиоакт.
$^{82}\text{Sr}$	25 суток	Захват электрона	$^{82}\text{Rb}$ радиоакт.
$^{83}\text{Sr}$	32,4 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{83}\text{Rb}$ радиоакт.
$^{85}\text{Sr}$	64,84 сут	Захват электрона	$^{85}\text{Rb}$ стаб.
$^{89}\text{Sr}$	50,5 сут	$\beta^-$	$^{89}\text{Y}$ стаб.
$^{90}\text{Sr}$	29,12 лет	$\beta^-$	$^{90}\text{Y}$ радиоакт.
$^{91}\text{Sr}$	9,5 ч	$\beta^-$	$^{91\text{m}}\text{Y}$ радиоакт., $^{91}\text{Y}$ радиоакт.
$^{92}\text{Sr}$	2,71 ч	$\beta^-$	$^{92}\text{Y}$ радиоакт.

Особенностью действия  $^{90}\text{Sr}$  является то, что он, депонируясь в скелете, остается там длительное время, постоянно облучая ткани, в результате чего в костной ткани и кроветворном костном мозге происходят более значительные изменения, чем в других органах и тканях организма. Однако патологические процессы во внутренних и других органах развиваются в результате не только непосредственного действия излучения, но и отраженных реакций. Характер патологического процесса и интенсивность его развития при попадании в организм радиоактивного стронция в основном зависит от дозы и продолжительности поступления изотопа.

При стронциевой интоксикации нарушаются все виды обмена веществ. Отмечаются изменения функций желез внутренней секреции – гипофиза, надпочечников, щитовидной, половых и др. Часто поражаются глаза, возникают дистрофические нарушения, возможна катаракта. Кроме того,  $^{90}\text{Sr}$  вызывает нарушения процессов развития плода и возникновение патологий у новорожденных.

**Получение и применение.** При делении  $^{235}\text{U}$  образуются  $^{85}\text{Sr}$ ,  $^{89}\text{Sr}$  и  $^{90}\text{Sr}$  с выходами 3,57; 4,79 и 5,77% соответственно, а также короткоживущие изотопы с массовыми числами от 91 до 97. Благодаря медленному распаду относительное содержание  $^{90}\text{Sr}$  в смеси продуктов деления урана постепенно увеличивается: через 3 месяца на долю  $^{90}\text{Sr}$  приходится около 13% суммарной активности, через 15-20 лет – 25%.

$^{89}\text{Sr}$  получают также в реакторе при облучении нейтронами стабильного стронция по реакции  $^{88}\text{Sr}(\text{n}, \gamma)^{89}\text{Sr}$  или при облучении дейтронами стабильного стронция на циклотроне по реакции  $^{88}\text{Sr}(\text{d}, \text{p})^{89}\text{Sr}$ .  $^{85}\text{Sr}$  можно получить при облучении рутидия протонами и дейтронами.

$^{85}\text{Sr}$  и  $^{89}\text{Sr}$  находят широкое применение в методе меченых атомов, применяемом в различных отраслях науки и производства. В медицине радиоактивный стронций используют в качестве аппликаторов при лечении кожных и глазных болезней.

### 2.3.6. Радий – Ra (Radium)

**Общие сведения.** Радий – элемент 2-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы II группы) 7-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 88. Радий – блестящий щелочноземельный металл серебристо-белого цвета, быстро тускнеющий на воздухе. Обладает высокой химической активностью.

Все изотопы радия радиоактивны. Известны изотопы с массовыми числами 213, 215, 219-230. Наиболее долгоживущий изотоп –  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1620$  года) принадлежит к радиоактивному семейству  $^{238}\text{U}$ . Это  $\alpha$ -излучатель с энергиями 4,777 МэВ (94,3%) и 4,589 МэВ (5,7%). Кроме  $^{226}\text{Ra}$  к основным изотопам природного радия относят также  $^{228}\text{Ra}$ ,  $\beta$ -излучатель с энергией 0,012 МэВ;  $^{223}\text{Ra}$ ,  $\alpha$ -излучатель с энергиями 5,704 МэВ (53%), 5,596 МэВ (24%) и 5,730 МэВ (9%);  $^{224}\text{Ra}$ ,  $\alpha$ -излучатель с энергиями 5,681 МэВ (95%) и 5,448 МэВ (4,6%).

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{222}\text{Ra}$	38 с	$\alpha$	$^{218}\text{Rn}$ радиоакт.
$^{223}\text{Ra}$	11,4 сут	$\alpha$	$^{219}\text{Rn}$ радиоакт.
$^{224}\text{Ra}$	3,66 сут	$\alpha$	$^{220}\text{Rn}$ радиоакт.
$^{225}\text{Ra}$	14,8 сут	$\beta^-$	$^{225}\text{Ac}$ радиоакт.
$^{226}\text{Ra}$	1620 лет	$\alpha$	$^{222}\text{Rn}$ радиоакт.
$^{227}\text{Ra}$	42,2 мин	$\beta^-$	$^{227}\text{Ac}$ радиоакт.

При распаде  $^{226}\text{Ra}$  образуется изотоп инертного газа  $^{222}\text{Rn}$ , который, поступая в воздух, может представлять опасность. Изотоп  $^{222}\text{Rn}$ , в свою очередь, превращается в короткоживущий полоний и другие изотопы.

Для  $^{226}\text{Ra}$  в природе характерно рассеянное состояние. Он не входит в состав отдельных минералов, но широко распространен в виде включений.

Поведение радия в биосистемах имеет много общего с кальцием и стронцием. Радий может поступать в организм человека через органы дыхания, желудочно-кишечный тракт и неповрежденную кожу. Из желудочно-кишечного тракта всасывается 20-70% радия. В организме он распределяется в крови, костях и мягких тканях, из которых более половины выводится в первые сутки. Выведение радия из организма происходит с калом (95%) и мочой (5%). После внутреннего введения до 15% его в первые минуты депонируется в коже.

Высокая токсичность радия обусловлена большим периодом полураспада, большой эффективной энергией распада и выраженной остеотропностью. Поражение радием характеризуется анемией, лейкопенией, декальцификацией костной ткани и нарушением ее регенерации, лучевым пневмонитом, поражением кожи и др.

**Получение и применение.** Радий получают из урана радиохимическим методом, используют для изготовления радийбериллиевых источников нейтронов, а также гамма-дефектоскопии металлов, для получения радона в эманаториях, в медицине.

### 2.3.7. Иттрий – Y (*Yttrium*)

**Общие сведения.** Иттрий – элемент 3-й группы (по устаревшей классификации побочной подгруппы III группы) 5-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 39. Иттрий – металл светло-серого цвета, на воздухе покрывается плотной защитной оксидной плёнкой.

Природный иттрий представлен одним стабильным изотопом –  $^{89}\text{Y}$ . Известны искусственные радиоактивные изотопы иттрия с массовыми числами 82-88, 90-96. В радиологическом отношении представляют интерес  $^{90}\text{Y}$  и  $^{91}\text{Y}$ . Изотоп  $^{90}\text{Y}$  испускает  $\beta^-$ -излучение с энергиями двух спектров – 1,545 МэВ (99,78%) и 0,34 МэВ (0,22%), а также слабое  $\gamma$ -излучение с энергией 1,21 МэВ. Изотоп

$^{91}\text{Y}$  также практически чистый  $\beta$ -излучатель с двухкомпонентным спектром:  $E_{\beta 1} = 2,27 \text{ МэВ}$  и  $E_{\beta 2} = 0,513 \text{ МэВ}$ . Энергия сопровождающего  $\gamma$ -излучения  $^{91}\text{Y}$  составляет  $1,76 \text{ МэВ}$ .

Ядерно-физические свойства основных изотопов иттрия приведены ниже.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{86}\text{Y}$	14,74 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{86}\text{Sr}$ стаб.
$^{87}\text{Y}$	80,3 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{87\text{m}}\text{Sr}$ радиоакт., $^{87}\text{Sr}$ стаб.
$^{88}\text{Y}$	106,64 сут	Захват электрона, $\beta^+$	$^{88}\text{Sr}$ стаб.
$^{90}\text{Y}$	64 ч	$\beta^-$	$^{90}\text{Zr}$ стаб.
$^{91}\text{Y}$	58,51 сут	$\beta^-$	$^{91}\text{Zr}$ стаб.
$^{92}\text{Y}$	3,54 ч	$\beta^-$	$^{92}\text{Zr}$ стаб.
$^{93}\text{Y}$	10,1 ч	$\beta^-$	$^{93}\text{Zr}$ радиоакт.
$^{94}\text{Y}$	19,1 мин	$\beta^-$	$^{94}\text{Zr}$ стаб.
$^{95}\text{Y}$	10,7 мин	$\beta^-$	$^{95}\text{Zr}$ радиоакт.

Иттрий почти всегда содержится вместе с лантаноидами в минеральном сырье. Несмотря на неограниченный изоморфизм, в группе редких земель в определённых геологических условиях возможна раздельная концентрация редких земель иттриевой и цериевой подгрупп. Например, с щелочными породами и связанными с ними постмагматическими продуктами преимущественное развитие получает цериевая подгруппа, а с постмагматическими продуктами гранитоидов с повышенной щёлочностью – иттриевая.

При поступлении в организм иттрий откладывается в костях, печени и селезенке, образуя при этом устойчивые высокомолекулярные комплексы с белками, в результате чего длительное время служит источником облучения тканей организма. Выводится из организма через желудочно-кишечный тракт и с мочой.

**Получение и применение.** Наиболее тяжелые изотопы иттрия с массовыми числами 90-97 являются продуктами деления урана.

$^{90}\text{Y}$  применяют как индикатор в биологических исследованиях. В медицине его используют в виде коллоидных суспензий, микросфер, гранул при лучевой терапии опухолей кожи и подкожной клетчатки; для лечения злокачественных образований, расположенных на поверхности тела. Гранулы  $^{90}\text{Y}$  используют также для лечения опухолей головного мозга, основания черепа, гипофиза.

### 2.3.8. Актиний – Ac (Actinium)



**Общие сведения.** Актиний – элемент 3-й группы (по устаревшей классификации побочной подгруппы III группы) 7-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 89. Не имеет стабильных изотопов. При нормальных условиях представляет собой тяжёлый серебристо-белый металл. Относится к семейству актиноидов.

Среди радиоактивных изотопов актиния практический интерес представляет  $^{227}\text{Ac}$ , являющийся  $\alpha$ - и  $\beta$ -излучателем.

Ниже приведены ядерно-физические свойства основных изотопов актиния.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{223}\text{Ac}$	2,2 мин	$\alpha$	$^{219}\text{Fr}$ радиоакт.
$^{224}\text{Ac}$	2,9 ч	Захват электрона, $\alpha$	$^{220}\text{Fr}$ радиоакт. $^{224}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{225}\text{Ac}$	10 сут	$\alpha$	$^{221}\text{Fr}$ радиоакт. $^{222}\text{Fr}$ радиоакт.
$^{226}\text{Ac}$	29 ч	Захват электрона, $\beta^-$ , $\alpha$	$^{226}\text{Th}$ радиоакт. $^{226}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{227}\text{Ac}$	21,77 года	$\beta^-$ , $\alpha$	$^{227}\text{Th}$ радиоакт. $^{223}\text{Fr}$ радиоакт.
$^{228}\text{Ac}$	6,13 ч	$\beta^-$	$^{228}\text{Th}$ радиоакт.

Актиний является одним из самых малораспространённых в природе радиоактивных элементов. Общее его содержание в земной коре не превышает 2600 т, тогда как, например, количество радия – более 40 млн т.

Актиний сопутствует урановым рудам. Повышенные количества актиния находят в молибденитах, халькопирите, касситерите, кварце, пиролюзите. Актиний характеризуется невысокой миграционной способностью в природных объектах и перемещается значительно медленнее, чем уран.

При поступлении в организм человека актиний концентрируется в печени, скелете и в некоторой степени в почках. При проникновении свободных ионов актиния в организм они быстро гидролизуются, образуют полимерные формы, взаимодействуя с различными соединениями – белками, аминокислотами, фосфолипидами, кислотами и др.

**Получение и применение.** Актиний содержится в отходах переработки урановых руд.  $^{225}\text{Ac}$  является продуктом распада  $^{233}\text{U}$ , получаемого в больших количествах в реакторах-размножителях при облучении тория нейтронами.  $^{227}\text{Ac}$  получают при облучении

радия нейтронами. Остальные изотопы образуются при облучении тория различными частицами.

### 2.3.9. Церий – Ce (Cerium)

**Общие сведения.** Церий – химический элемент из семейства лантаноидов с атомным номером 58. Серебристо-белый металл, легко поддающийся ковке и механической обработке при комнатной температуре.

Природный церий представлен следующими стабильными изотопами:  $^{136}\text{Ce}$  (0,195%),  $^{138}\text{Ce}$  (0,265%),  $^{140}\text{Ce}$  (88,45%),  $^{132}\text{Ce}$  (11,10%). Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 129-135, 137, 139, 141, 143-148. Наибольший интерес представляют  $^{141}\text{Ce}$  и  $^{144}\text{Ce}$ .

$^{141}\text{Ce}$  –  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатель с максимальной энергией  $\beta$ -излучения 0,580 МэВ,  $\gamma$ -излучения 0,145 МэВ.

$^{144}\text{Ce}$  –  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатель с максимальной энергией  $\beta$ -излучения 0,320 МэВ,  $\gamma$ -излучения 0,134 МэВ.

Ниже приведены ядерно-физические свойства основных изотопов церия.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{134}\text{Ce}$	72 ч	Захват электрона	$^{134}\text{La}$ радиоакт.
$^{135}\text{Ce}$	17,6 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{135}\text{La}$ радиоакт.
$^{137}\text{Ce}$	9 ч	Захват электрона	$^{137}\text{La}$ радиоакт.
$^{139}\text{Ce}$	137,66 сут	Захват электрона	$^{139}\text{La}$ стаб.
$^{141}\text{Ce}$	32,5 сут	$\beta^-$	$^{141}\text{Pr}$ стаб.
$^{143}\text{Ce}$	33 ч	$\beta^-$	$^{143}\text{Pr}$ радиоакт.
$^{144}\text{Ce}$	284,3 сут	$\beta^-$	$^{144\text{m}}\text{Pr}$ радиоакт., $^{144}\text{Pr}$ радиоакт.

$^{144}\text{Ce}$  может поступать в организм человека через желудочно-кишечный тракт, легкие и кожу. При хроническом поступлении  $^{144}\text{Ce}$  через желудочно-кишечный тракт и кожу основное количество радионуклида откладывается в скелете. При этом по мере удлинения срока хронического воздействия доля радионуклида в скелете возрастает, а в печени и других органах снижается. При ингаляционном воздействии основные количества  $^{144}\text{Ce}$  откладываются в носоглотке, желудочно-кишечном тракте и легких.

**Получение и применение.** Радиоактивные изотопы церия получают в ядерном реакторе при делении ядер атомов тяжелых элементов или при ядерных взрывах. Содержание изотопов церия в неразделенной смеси продуктов деления составляет 6%.

$^{144}\text{Ce}$  применяют в медицине как аппликатор при лечении рака кожи.

### 2.3.10. Торий – Th (Thorium)

**Общие сведения.** Торий – элемент из семейства актиноидов с атомным номером 90.

Природный торий представлен шестью радиоактивными изотопами:  $^{227}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Th}$  ( $1,37 \cdot 10^{10}\%$ ),  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{231}\text{Th}$ ,  $^{232}\text{Th}$  (около 100%),  $^{234}\text{Th}$ . Наибольшее значение в радиологическом отношении имеет  $^{232}\text{Th}$ , являющийся родоначальником радиоактивного семейства. Известен также ряд искусственных изотопов тория.

- $^{234}\text{Th}$  –  $\beta$ -излучатель с энергиями 0,205 МэВ (80%) и 0,111 МэВ (20%);
- $^{232}\text{Th}$  –  $\alpha$ -излучатель с энергиями 3,98 МэВ (25%) и 4,0 МэВ (75%);
- $^{231}\text{Th}$  –  $\beta$ -излучатель с энергиями 0,30 МэВ (44%) и 0,09 МэВ (45%);
- $^{230}\text{Th}$  –  $\alpha$ -излучатель с энергиями 4,68 МэВ (75%) и 4,61 МэВ (25%);
- $^{228}\text{Th}$  –  $\alpha$ -излучатель с энергиями 5,42 МэВ (72%) и 5,34 МэВ (28%);
- $^{227}\text{Th}$  –  $\alpha$ -излучатель с энергиями 6,04 МэВ (21%) и 5,98 МэВ (24%), 5,76 МэВ (21%) и 5,72 МэВ (14%);

Ниже приведены ядерно-физические свойства основных изотопов тория.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{226}\text{Th}$	30,9 мин	$\alpha$	$^{222}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{227}\text{Th}$	18,72 сут	$\alpha$	$^{223}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{228}\text{Th}$	1,91 года	$\alpha$	$^{224}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{229}\text{Th}$	7340 лет	$\alpha$	$^{225}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{230}\text{Th}$	$7,7 \cdot 10^4$ лет	$\alpha$	$^{226}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{231}\text{Th}$	25,52 ч	$\beta^-$	$^{231}\text{Pa}$ радиоакт.
$^{232}\text{Th}$	$1,4 \cdot 10^{10}$ лет	$\alpha$	$^{228}\text{Ra}$ радиоакт.
$^{234}\text{Th}$	24,1 сут	$\beta^-$	$^{234\text{m}}\text{Pa}$ радиоакт., $^{234}\text{Pa}$ радиоакт.

Торий – распространенный элемент, являющийся одним из источников радиоактивного фона Земли. Его содержание в литосфере составляет  $8 \cdot 10^{-4}\%$  (по массе). Торий почти всегда содержится в минералах редкоземельных элементов, которые служат

одним из источников его получения. Основные минералы, содержащие торий, – торианит (45-88% Th) и торит (до 62% Th). Наряду с ураном в виде примесей входит в состав слюд (флогопита, мусковита и др.), являющихся породообразующими минералами гранита.

В организме торий концентрируется преимущественно в почках, печени, селезенке и костной ткани. При этом почти все количество тория, отложенного в скелете, находится в костном мозге. В целом распределение нуклида в организме зависит от пути его введения. Так, при ингаляционном воздействии нерастворимые соединения тория могут задерживаться в легких длительное время. Выводится из организма преимущественно через желудочно-кишечный тракт и с мочой. Патологическое действие тория проявляется в развитии злокачественных образований в костях, рака печени, лимфом и т.д.

**Получение и применение.** Радиоактивные изотопы тория получают из моноцитовых руд, используя чаще всего серноокислый метод разложения.

Из сплава тория с обогащенным ураном изготавливают ТВЭЛы (тепловыделяющие элементы) для энергетических реакторов, в которых под воздействием нейтронов образуется ядерное топливо –  $^{233}\text{U}$ .

Продукты распада тория используют в часовой промышленности.

### 2.3.11. Уран – U (Uranium)

**Общие сведения.** Уран – элемент из семейства актиноидов с атомным номером 92. Очень тяжелый, серебристо-белый глянцевитый металл. В чистом виде немного мягче стали, ковкий, гибкий, обладает небольшими парамагнитными свойствами. Химически весьма активен, быстро окисляется на воздухе и покрывается радужной плёнкой оксида.

Природный уран представлен тремя радиоактивными изотопами:  $^{234}\text{U}$  (0,006%),  $^{235}\text{U}$  (0,7%) и  $^{238}\text{U}$  (99,3%), причем два последних являются родоначальниками радиоактивных семейств. Известны искусственные радиоактивные изотопы урана с массовыми числами 227-240.

- $^{238}\text{U}$  –  $\alpha$ -излучатель с энергией 4,18 МэВ;
- $^{235}\text{U}$  –  $\alpha$ -излучатель с энергиями 4,6 МэВ (8,3%), 4,4 МэВ (61%) и 4,3 МэВ (18%);

➤  $^{234}\text{U}$  –  $\alpha$ -излучатель с максимальной энергией 4,7 МэВ.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{230}\text{U}$	20,8 сут	$\alpha$	$^{226}\text{Th}$ радиоакт.
$^{231}\text{U}$	4,2 сут	Захват электрона, $\alpha$	$^{231}\text{Pa}$ радиоакт., $^{227}\text{Th}$ радиоакт.
$^{232}\text{U}$	72 года	$\alpha$	$^{228}\text{Th}$ радиоакт.
$^{233}\text{U}$	$1,59 \cdot 10^5$ лет	$\alpha$	$^{229}\text{Th}$ радиоакт.
$^{234}\text{U}$	$2,45 \cdot 10^5$ лет	$\alpha$	$^{230}\text{Th}$ радиоакт.
$^{235}\text{U}$	$7,04 \cdot 10^8$ лет	$\alpha$	$^{231}\text{Th}$ радиоакт.
$^{236}\text{U}$	$2,34 \cdot 10^7$ лет	$\alpha$	$^{232}\text{Th}$ радиоакт.
$^{237}\text{U}$	6,75 сут	$\beta^-$	$^{237}\text{Np}$ радиоакт.
$^{238}\text{U}$	$4,47 \cdot 10^9$ лет	Спонтанное деление, $\alpha$	$^{234}\text{Th}$ радиоакт.
$^{239}\text{U}$	23,54 мин	$\beta^-$	$^{239}\text{Np}$ радиоакт.
$^{240}\text{U}$	14,1 ч	$\beta^-$	$^{240\text{m}}\text{Np}$ радиоакт.

В процессе распада урана образуется несколько радиоактивных элементов. Среди продуктов распада встречаются как короткоживущие изотопы ( $^{234}\text{Pa}$  –  $T_{1/2} = 1,18$  мин), так и долгоживущие ( $^{230}\text{Th}$  –  $T_{1/2} = 8 \cdot 10^4$  лет). Процесс распада урана происходит с испусканием  $\alpha$ - и  $\beta$ -частиц, а также  $\gamma$ -квантов. Конечным продуктом распада является стабильный изотоп свинца –  $^{206}\text{Pb}$ .

Основным источником урана в биосфере является земная кора. Основная его масса находится в кислых породах с высоким содержанием кремния, значительное его количество сконцентрировано в осадочных породах, особенно богатых органикой. В больших количествах уран присутствует в ториевых и редкоземельных минералах в качестве примеси. Основными формами находений урана в природе являются уранинит, настуран (урановая смолка) и урановые черни.

Величина поглощения урана организмом животных и человека зависит от растворимости его соединений. Растворимые соединения урана быстро всасываются в кровь и разносятся по органам и тканям. На характер распределения урана в организме существенное влияние оказывает валентность. При введении шестивалентного урана 20% элемента накапливается в почках, 10-30% – в костях, незначительное количество – в печени. Четырехвалентный уран, наоборот, накапливается в большом количестве в печени и селезенке – до 50%, в костях и почках – 10-20%. Независимо от пути поступления в организм выделение урана происходит в ос-

новном с калом и мочой. При этом большая часть урана, поступившего в организм, выделяется в первые 24 часа.

Интоксикация организма ураном характеризуется политропным действием. Растворимые и нерастворимые соединения урана вызывают однотипный характер поражения, различие заключается только в скорости развития интоксикации и степени тяжести поражения. Уран может вызывать как функциональные, так и органические изменения организма. При воздействии урана как  $\alpha$ -излучателя развивается лучевая болезнь.

**Применение.** Уран служит основным энергетическим сырьем для получения ядерного горючего. Наибольшее применение имеет его изотоп  $^{235}\text{U}$ , в котором возможна самоподдерживающаяся цепная ядерная реакция. Поэтому этот изотоп используется как топливо в ядерных реакторах, а также в ядерном оружии.

### 2.3.12. Плутоний – Pu (Plutonium)

**Общие сведения.** Плутоний – элемент из семейства актиноидов с атомным номером 94. Тяжёлый хрупкий радиоактивный металл серебристо-белого цвета.

Известно 15 радиоактивных изотопов плутония с массовыми числами 232-246; стабильных изотопов не обнаружено. Наибольшее практическое значение имеют  $^{238}\text{Pu}$  и  $^{239}\text{Pu}$ .

$^{238}\text{Pu}$  –  $\alpha$ -излучатель с энергией излучения 5,456 МэВ;

$^{239}\text{Pu}$  –  $\alpha$ -излучатель с максимальной энергией 5,156 МэВ.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{234}\text{Pu}$	8,8 ч	Захват электрона, $\alpha$	$^{230}\text{U}$ радиоакт., $^{234}\text{Np}$ радиоакт.
$^{235}\text{Pu}$	25,3 мин	Захват электрона, $\alpha$	$^{235}\text{Np}$ радиоакт., $^{231}\text{U}$ радиоакт.
$^{236}\text{Pu}$	2,851 года	$\alpha$	$^{232}\text{U}$ радиоакт.
$^{237}\text{Pu}$	45,3 сут	Захват электрона, $\alpha$	$^{233}\text{U}$ радиоакт., $^{237}\text{Np}$ радиоакт.
$^{238}\text{Pu}$	87,74 года	$\alpha$	$^{234}\text{U}$ радиоакт.
$^{239}\text{Pu}$	24065 лет	$\alpha$	$^{235}\text{U}$ радиоакт.
$^{240}\text{Pu}$	6537 лет	$\alpha$	$^{236}\text{U}$ радиоакт.
$^{241}\text{Pu}$	14,4 года	$\beta^-$ , $\alpha$	$^{237}\text{U}$ радиоакт., $^{241}\text{Am}$ радиоакт.
$^{242}\text{Pu}$	$3,76 \cdot 10^5$ лет	$\alpha$ , спонтанное деление	$^{238}\text{U}$ радиоакт.
$^{243}\text{Pu}$	4,956 ч	$\beta^-$	$^{243}\text{Am}$ радиоакт.
$^{244}\text{Pu}$	$8,26 \cdot 10^7$ лет	$\alpha$	$^{240}\text{U}$ радиоакт.
$^{245}\text{Pu}$	10,5 ч	$\beta^-$	$^{245}\text{Am}$ радиоакт.
$^{246}\text{Pu}$	10,85 сут	$\beta^-$	$^{246\text{m}}\text{Am}$ радиоакт.

$^{239}\text{Pu}$  в природе образуется в урановых рудах в результате действия нейтронов на  $^{238}\text{U}$ .

Основной источник поступления плутония в организм животных и человека – воздушный, через кожу или с пищей при загрязнении кормов и продуктов питания. Из желудочно-кишечного тракта всасывается менее 1% поступившего плутония. Депонируется плутоний в основном в костной ткани. Распределение плутония по органам определяется растворимостью его соединений. Растворимые соли быстро всасываются и поступают в кровь. Нерастворимые соединения могут длительное время находиться в эпидермисе (при поступлении через кожу) или в легких (при ингаляционном пути поступления), в результате чего происходит постоянное облучение данных тканей и органов.

В желудочно-кишечном тракте изотопы плутония, поступающие с кормом или пищей, всасываются в 25 раз лучше, чем из неорганической соли. Поступивший в организм плутоний вызывает подавление процессов кроветворения, атрофию лимфоузлов, снижает продолжительность жизни эритроцитов и т.д. Из крови до 45% плутония депонируется в печени с периодом биологического полувыведения 20 лет. Уже через 2-3 мес. после поступления плутония возникает цирроз печени, а при высоких дозах – диффузный некроз [30].

Независимо от пути поступления и химической формы плутония органами его вторичного депонирования являются скелет, печень и почки. Выводится из организма печенью и желчью, а также с калом и мочой.

Токсическое действие плутония определяется воздействием  $\alpha$ -излучения на органы и ткани.

**Получение и применение.** Изотопы плутония получают в урановых реакторах по реакции ( $n$ ,  $\gamma$ ). Тяжелые изотопы могут быть получены облучением  $^{239}\text{Pu}$  нейтронами.

$^{239}\text{Pu}$  наряду с обогащенным ураном является ядерным горючим реакторов атомных электро- и тепловых станций. Широко используется в качестве взрывчатого вещества в атомных и ядерных бомбах.  $^{238}\text{Pu}$  применяется для изготовления атомных электрических батарей и нейтронных источников, в качестве источников питания для электрокардиостимуляторов, получения тепловой энергии в космических аппаратах.

### **2.3.13. Железо – Fe (Ferrum)**

**Общие сведения.** Железо – элемент 8-й группы (по устаревшей классификации побочной подгруппы VIII группы) 4-го перио-

да периодической системы химических элементов с атомным номером 26. Один из самых распространённых в земной коре металлов: второе место после алюминия. Железо – ковкий металл серебристо-белого цвета с высокой химической реакционной способностью: железо быстро корродирует при высоких температурах или высокой влажности на воздухе. В чистом кислороде железо горит, а в мелкодисперсном состоянии самовозгорается и на воздухе.

Природное железо представлено четырьмя стабильными изотопами:  $^{54}\text{Fe}$  (5,84%),  $^{56}\text{Fe}$  (91,68%),  $^{57}\text{Fe}$  (2,17%) и  $^{58}\text{Fe}$  (0,31%). Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 49, 52, 53, 55, 59-62. Наибольший практический интерес представляют  $^{55}\text{Fe}$  и  $^{59}\text{Fe}$ .

- $^{55}\text{Fe}$  имеет характеристическое излучение с энергией 5,9 МэВ;
- $^{59}\text{Fe}$  –  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатель с максимальной энергией  $\beta$ -излучения 1,560 МэВ,  $\gamma$ -излучения 1,29 МэВ.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{52}\text{Fe}$	8,275 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{52m}\text{Mn}$ радиоакт.
$^{55}\text{Fe}$	2,7 года	Захват электрона	$^{55}\text{Mn}$ стаб.
$^{59}\text{Fe}$	44,53 сут	$\beta^-$	$^{59}\text{Co}$ стаб.
$^{60}\text{Fe}$	$10^5$ лет	$\beta^-$	$^{60m}\text{Co}$ радиоакт.

Распределение радиоактивного железа в организме зависит от пути его проникновения, растворимости поступающих соединений и возраста человека. При ингаляционном поступлении железа в виде нерастворимого оксида всасывание из легких происходит очень медленно и в малых количествах. Растворимые соединения железа всасываются значительно интенсивнее. Железо, резорбированное из легких, обнаруживается главным образом в печени (24%) и костном мозге (16%). Величину всасывания всех соединений железа из желудочно-кишечного тракта принимают равной 0,1. Около 10% радиоактивного железа откладывается в печени, около 15% – в костном мозге. Неравномерное распределение радионуклида в печени может вызвать образование так называемых «горячих пятен», в которых поглощенная доза примерно в 100 раз выше по сравнению со средней дозой на печень [26, 27].

**Получение и применение.**  $^{55}\text{Fe}$  получают облучением в реакторе мишеней, обогащенных  $^{55}\text{Mn}$ , протонами или дейтронами с последующим выделением изотопа из облученных мишеней.  $^{59}\text{Fe}$



получают в ядерном реакторе облучением металлического железа или его оксида медленными нейтронами.

Радиоактивные изотопы железа применяют в медицине при диагностике, для изучения обмена железа в организме. Широкое клиническое применение находят препараты, меченные  $^{59}\text{Fe}$ .

### 2.3.14. Рутений – Ru (Ruthenium)

**Общие сведения.** Рутений – элемент 8-й группы (по устаревшей классификации побочной подгруппы VIII группы) 5-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 44. Рутений – переходный металл серебристого цвета. Относится к платиновым металлам.

Природный рутений представлен семью стабильными изотопами:  $^{96}\text{Ru}$  (5,51%),  $^{98}\text{Ru}$  (1,87%),  $^{99}\text{Ru}$  (12,72%),  $^{100}\text{Ru}$  (12,62%),  $^{101}\text{Ru}$  (17,7%),  $^{102}\text{Ru}$  (31,61%) и  $^{104}\text{Ru}$  (18,60%). Известны искусственные изотопы с массовыми числами 92-95, 97, 103, 105-112. Наибольший практический интерес представляют  $^{103}\text{Ru}$  и  $^{106}\text{Ru}$ .

- $^{103}\text{Ru}$  –  $\beta^-$ - и  $\gamma$ -излучатель с максимальной энергией  $\beta^-$ -излучения 0,710 МэВ,  $\gamma$ -излучения 0,610 МэВ;
- $^{106}\text{Ru}$  –  $\beta^-$ -излучатель с максимальной энергией излучения 0,039 МэВ.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{94}\text{Ru}$	51,8 мин	Захват электрона	$^{94\text{m}}\text{Tc}$ радиоакт.
$^{97}\text{Ru}$	2,9 сут	Захват электрона	$^{97\text{m}}\text{Tc}$ радиоакт., $^{97}\text{Tc}$ радиоакт.
$^{103}\text{Ru}$	39,28 сут	$\beta^-$	$^{103\text{m}}\text{Rh}$ радиоакт., $^{103}\text{Rh}$ стаб.
$^{105}\text{Ru}$	4,44 ч	$\beta^-$	$^{105}\text{Rh}$ радиоакт.
$^{106}\text{Ru}$	368,2 сут	$\beta^-$	$^{106}\text{Rh}$ радиоакт.

Рутений является единственным платиновым металлом, который обнаружен в составе живых организмов (по некоторым данным, ещё и платина). Концентрируется в основном в мышечной ткани, при этом сравнительно равномерно распределяется по органам животных и человека.

**Получение и применение.** Значительным источником рутения для его добычи является выделение его из продуктов деления ядерных материалов (плутоний, уран, торий), где его содержание в отработанных ТВЭЛах достигает 250 граммов на тонну «сгоревшего» ядерного топлива.  $^{97}\text{Ru}$  получают также облучением молибдена  $\alpha$ -частицами на циклотроне или в ядерном реакторе.

Радиоактивные изотопы рутения применяют в медицине при лучевой терапии злокачественных опухолей.  $^{97}\text{Ru}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  и  $^{106}\text{Ru}$  используют в качестве метки.

### 2.3.15. Кобальт – Co (Cobaltum)

**Общие сведения.** Кобальт – элемент 9-й группы (по устаревшей классификации побочной подгруппы VIII группы) 4-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 27. Кобальт – серебристо-белый, слегка желтоватый металл с розоватым или синеватым отливом. Полная характеристика кобальта представлена в разделе 1.1.8.

Природный кобальт представлен одним стабильным изотопом –  $^{59}\text{Co}$ . Известны искусственные изотопы с массовыми числами 53–58, 60–64. Наибольший практический интерес представляет  $^{60}\text{Co}$  –  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучатель с максимальной энергией  $\beta$ -излучения 1,33 МэВ.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{55}\text{Co}$	17,54 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{55}\text{Fe}$ радиоакт.
$^{56}\text{Co}$	78,76 сут	Захват электрона, $\beta^+$	$^{56}\text{Fe}$ стаб.
$^{57}\text{Co}$	270,9 сут	Захват электрона	$^{57}\text{Fe}$ стаб.
$^{57\text{m}}\text{Co}$	9,15 ч	Изомерный переход	$^{58}\text{Co}$ радиоакт.
$^{58}\text{Co}$	70,8 сут	Захват электрона, $\beta^+$	$^{58}\text{Fe}$ стаб.
$^{60\text{m}}\text{Co}$	10,47 мин	Изомерный переход, $\beta^-$	$^{60}\text{Co}$ радиоакт., $^{60}\text{Ni}$ стаб.
$^{60}\text{Co}$	5,271 года	$\beta^-$	$^{60}\text{Ni}$ стаб.
$^{61}\text{Co}$	1,65 ч	$\beta^-$	$^{61}\text{Ni}$ стаб.
$^{62\text{m}}\text{Co}$	13,91 мин	$\beta^-$	$^{62}\text{Ni}$ стаб.

Распределение  $^{60}\text{Co}$  по органам и тканям человека при пероральном поступлении характеризуется преимущественным отложением в печени (около 30%) и мышцах (около 20%). При ингаляциях значительное количество радиоактивного кобальта задерживается в легких. Выводится  $^{60}\text{Co}$  из организма преимущественно с мочой и калом.

**Получение и применение.**  $^{60}\text{Co}$  получают в ядерном реакторе облучением природного кобальта нейтронами.  $^{57}\text{Co}$  получают на циклотроне облучением мишени из железа дейтронами или мишени из никеля протонами.

$^{60}\text{Co}$  применяют в технике и медицине как источник  $\gamma$ -излучения, а также в качестве индикатора при изучении динамики различных процессов в химических и биологических исследованиях.

### 2.3.16. Углерод – C (Carboneum)

**Общие сведения.** Углерод – элемент 14-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы IV группы) 2-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 6. Углерод существует во множестве аллотропных модификаций с очень разнообразными физическими свойствами. Разнообразие модификаций обусловлено способностью углерода образовывать химические связи разного типа. Основные, хорошо изученные аллотропные модификации углерода – алмаз и графит.

*Аллотропия – существование двух и более простых веществ одного и того же химического элемента, различных по строению и свойствам – так называемых аллотропных (или аллотропических) модификаций или форм.*

Природный углерод представлен смесью двух стабильных изотопов  $^{12}\text{C}$  (98,89%) и  $^{13}\text{C}$  (1,11%). Известно шесть радиоактивных изотопов с массовыми числами 9, 10, 11, 14, 15 и 16. Основной радиоактивный изотоп  $^{14}\text{C}$  –  $\beta$ -излучатель с энергией 0,155 МэВ. Содержание данного изотопа в смеси природных составляет  $1 \cdot 10^{-10}\%$ . Ядерно-физические свойства основных радиоактивных изотопов углерода приведены ниже.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{11}\text{C}$	20,38 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{11}\text{B}$ стаб.
$^{14}\text{C}$	5730 лет	$\beta^-$	$^{14}\text{N}$ стаб.

Поступление  $^{14}\text{C}$  в природную среду происходит в результате его образования в нижних слоях стратосферы при воздействии нейтронов космического излучения на ядра азота. Кроме того, значительное влияние на содержание  $^{14}\text{C}$  оказывают и антропогенные процессы – ядерные взрывы, производство ядерной энергии, сжигание ископаемого топлива и т.д.

Углерод в теле условного человека (массой 70 кг) распределяется следующим образом: всего в теле 16 кг, в том числе в жировой ткани 0,6 кг, в скелетных мышцах – 3,0 кг, в костях – 0,7 кг. Суточное поступление с пищей и жидкостями – 0,3 кг [44].

Поступающий в организм изотоп  $^{14}\text{C}$  характеризуется высокой ресорбцией – 90-100%. Скорость всасывания зависит от вида и растворимости соединений  $^{14}\text{C}$ . Органические соединения практически мгновенно поступают в систему кровообращения без изменения их химической формы.  $^{14}\text{CO}_2$ , поступивший в органы дыха-

ния, также полностью переходит в кровь. В ранние сроки после введения основное количество  $^{14}\text{C}$  аккумулируется в печени, почках и легких, в отдаленные сроки – в жировой и костной тканях. Выводится из организма  $^{14}\text{C}$  преимущественно через легкие в форме  $^{14}\text{CO}_2$ .

Биологические эффекты от облучения углеродом всегда высоки вследствие его физиологической значимости – он входит в состав практически всех важнейших биомолекул и производит за счет  $\beta$ -излучения их прямое повреждение.

**Получение и применение.**  $^{11}\text{C}$  получают при облучении бор-содержащих мишеней протонами или дейтронами;  $^{14}\text{C}$  – при облучении нейтронами ядер  $^{14}\text{N}$ .

$^{14}\text{C}$  применяют в методах радиоактивной индикации, а также при определении возраста археологических находок.

### 2.3.17. Свинец – Pb (Plumbum)

**Общие сведения.** Свинец – элемент 14-й группы (по устаревшей классификации – главной подгруппы IV группы) 6-го периода периодической системы элементов с атомным номером 82. Свинец представляет собой мягкий пластичный синевато-серый металл. Полная характеристика свинца представлена в разделе 1.1.4.

Природный свинец состоит из четырех стабильных  $^{204}\text{Pb}$  (1,48%),  $^{206}\text{Pb}$  (23,6%),  $^{207}\text{Pb}$  (22,6%),  $^{208}\text{Pb}$  (52,3%) и пяти радиоактивных  $^{209}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{211}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Pb}$  и  $^{214}\text{Pb}$  изотопов. Получены искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 194–203, 205.

Наибольшее радиологическое значение имеет  $^{210}\text{Pb}$  –  $\beta$ -излучатель с энергией 0,018 МэВ.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{195\text{m}}\text{Pb}$	15,8 мин	Захват электрона, $\beta^-$	$^{195}\text{Tl}$ радиоакт.
$^{198}\text{Pb}$	2,4 ч	Захват электрона	$^{198}\text{Tl}$ радиоакт.
$^{199}\text{Pb}$	90 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{199}\text{Tl}$ радиоакт.
$^{200}\text{Pb}$	21,5 ч	Захват электрона	$^{200}\text{Tl}$ радиоакт.
$^{201}\text{Pb}$	9,4 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{201}\text{Tl}$ радиоакт.
$^{202\text{m}}\text{Pb}$	3,62 ч	Захват электрона, изомерный переход	$^{202}\text{Tl}$ радиоакт., $^{202}\text{Pb}$ радиоакт.
$^{202}\text{Pb}$	$3 \cdot 10^5$ лет	Захват электрона	$^{202}\text{Tl}$ радиоакт.
$^{203}\text{Pb}$	52,05 ч	Захват электрона	$^{203}\text{Tl}$ стаб.
$^{205}\text{Pb}$	$1,43 \cdot 10^7$ лет	Захват электрона	$^{205}\text{Tl}$ стаб.
$^{209}\text{Pb}$	3,25 ч	$\beta^-$	$^{209}\text{Bi}$ стаб.
$^{210}\text{Pb}$	22,3 года	$\beta^-$	$^{210}\text{Bi}$ радиоакт.

$^{211}\text{Pb}$	36,1 мин	$\beta^-$	$^{211}\text{Bi}$ радиоакт.
$^{212}\text{Pb}$	10,64 ч	$\beta^-$	$^{212}\text{Bi}$ радиоакт.
$^{214}\text{Pb}$	26,8 мин	$\beta^-$	$^{214}\text{Bi}$ радиоакт.

Основным источником поступления радиоактивных изотопов свинца в биосферу является земная кора; некоторое количество радиоактивного свинца поступает на земную поверхность с вулканическими выбросами.

Содержание свинца во всем теле условного человека составляет 120 мг, в скелете – 110 мг; суточное потребление с пищей и жидкостями – 0,44 мг [44].

Свинец активно участвует в обмене костной ткани, связан с обменом кальция и фосфора, а также с глюкозаминами кости и, возможно, с коллагеном. Плацентарный барьер для  $^{210}\text{Pb}$  малопроницаем, о чем свидетельствует гораздо меньшее содержание данного изотопа в плоде по сравнению со взрослым человеком.

Выводится свинец из организма человека главным образом через желудочно-кишечный тракт и почки, небольшая его часть – через кожные железы, со слюной, желчью, желудочным соком и молоком.

$^{210}\text{Pb}$  при поступлении в организм человека с пищей откладывается преимущественно в костях и становится одним из источников появления в организме  $^{210}\text{Po}$  [11]. Присутствие  $^{210}\text{Pb}$  в организме негативно сказывается на нормальном его развитии, приводит к повреждению мозга и возникновению рака.

**Получение и применение.** В промышленности радиоактивные изотопы свинца получают в основном при облучении таллия ускоренными протонами или дейтронами или природного свинца нейтронами. Чистые препараты  $^{210}\text{Pb}$  без носителя получают электролизом азотнокислых растворов активного осадка радия или электрофорезом.

$^{212}\text{Pb}$  используют в качестве меченых атомов. В этих же целях применяют  $^{210}\text{Pb}$ , однако из-за небольшой энергии его  $\beta$ -излучения измерения проводят по дочернему  $^{210}\text{Bi}$  после установления радиоактивного равновесия. Кроме этого,  $^{210}\text{Pb}$  используют для определения возраста и подлинности художественных картин.

### 2.3.18. Азот – N (Nitrogenium)

**Общие сведения.** Азот – элемент 15-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы V группы) 2-го периода периодической системы химических элементов с атомным номе-

ром 7. Азот – двухатомный газ без цвета, вкуса и запаха. Один из самых распространённых элементов на Земле. Химически весьма инертен, однако реагирует с комплексными соединениями переходных металлов. Основной компонент воздуха (78,09 % объёма), один из основных биогенных элементов, входящих в состав белков и нуклеиновых кислот.

Природный азот представлен двумя стабильными изотопами:  $^{14}\text{N}$  (99,635%) и  $^{15}\text{N}$  (0,365%). Известно пять радиоактивных изотопов с массовыми числами 12, 13, 16, 17 и 18. Наибольший интерес представляет  $^{13}\text{N}$  –  $\beta^+$ -излучатель с периодом полураспада 9,97 мин.

Азот, поступающий в организм с пищей, практически полностью всасывается из желудочно-кишечного тракта. Радионуклиды азота обнаружены в сыворотке и эритроцитах крови и моче (наиболее высокий уровень). Накопление радионуклидов в легких, печени, почках и мышцах происходит в меньшей степени [53].

По сравнению с другими элементами V группы для азота характерна преимущественная экскреция с мочой. Отношение выведения азота с мочой к его выведению с калом составляет около 10. Кроме того, 10-15% элемента выводится при выдохе в виде газообразного азота [6].

**Получение и применение.**  $^{13}\text{N}$  получают по реакции  $^{14}\text{N}$  (n, 2n) на быстрых нейтронах, а также облучением легких ядер ускоренными частицами:  $^{10}\text{B}$  ( $\alpha$ , n);  $^{12}\text{C}$  (d, n) или  $\gamma$ -излучением  $^{14}\text{N}$  ( $\gamma$ , n)  $^{13}\text{N}$ .  $^{13}\text{N}$  применяют в активационном анализе, в частности при анализе сталей.

### 2.3.19. Фосфор – P (Phosphorus)

**Общие сведения.** Фосфор – элемент 15-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы V группы) 3-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 15. Фосфор – один из наиболее распространённых элементов земной коры: его содержание составляет 0,08—0,09 % её массы. В свободном состоянии не встречается из-за высокой химической активности. Образует около 190 минералов, важнейшими из которых являются апатит  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ , фосфорит и др. Фосфор входит в состав важнейших биологических соединений – фосфолипидов, белков и других важнейших органических соединений.

Природный фосфор представлен одним стабильным изотопом  $^{31}\text{P}$ . Известно шесть искусственных радиоактивных изотопов с массовыми числами 28-30, 32-34.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{30}\text{P}$	2,5 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{30}\text{Si}$ стаб.
$^{32}\text{P}$	14,29 сут	$\beta^-$	$^{32}\text{Si}$ стаб.
$^{33}\text{P}$	25,4 сут	$\beta^-$	$^{33}\text{Si}$ стаб.

Общий характер токсического действия  $^{32}\text{P}$  определяется  $\beta$ -излучением. Специфичность его действия связана с избирательным накоплением в костной ткани. Специфичность действия связана с избирательным накоплением в костной ткани. Величина всасывания  $^{32}\text{P}$  из желудочно-кишечного тракта составляет около 0,8 для всех соединений фосфора, а доля отложенного в костях радионуклида – 0,375. Выводится  $^{32}\text{P}$  из организма через почки и желудочно-кишечный тракт.

**Получение и применение.**  $^{32}\text{P}$  получают облучением нейтронами в ядерном реакторе или дейтронами в циклотроне стабильных изотопов фосфора, серы, хлора, кремния и др.

$^{33}\text{P}$  получают по реакциям:  $^{33}\text{S} (n, p) ^{33}\text{P}$ ,  $^{32}\text{P} (n, \gamma) ^{33}\text{P}$  (Дыхова, Федорова, 1961).

$^{32}\text{P}$  применяют в металлургии при изучении доменных и мартеновских процессов, а также для контроля продукции. Кроме того,  $^{32}\text{P}$  широко используют в методе меченых атомов и в медицине.

### 2.3.20. Мышьяк – As (*Arsenicum*)

**Общие сведения.** Мышьяк – элемент 15-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы V группы) 4-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 33. Мышьяк представляет собой хрупкий полуметалл стального цвета с зеленоватым оттенком (в серой аллотропной модификации).

Природный мышьяк представлен одним стабильным изотопом  $^{75}\text{As}$ . Искусственно получены радиоактивные изотопы с массовыми числами 68-74, 76-87.

Мышьяк обладает канцерогенными свойствами. Накапливается в печени, почках, селезенке, легких, стенке пищеварительного тракта; небольшое его количество обнаруживают в мышцах и нервной системе. Мышьяк длительное время задерживается в волосах и костях (Москалев, 1985).

Изотоп	T <sub>1/2</sub>	Тип распада	Дочерний радионуклид
<sup>69</sup> As	15,2 мин	Захват электрона, β <sup>+</sup>	<sup>69</sup> Ge радиоакт.
<sup>70</sup> As	52,6 мин	Захват электрона, β <sup>+</sup>	<sup>70</sup> Ge стаб.
<sup>71</sup> As	64,8 ч	Захват электрона, β <sup>+</sup>	<sup>71</sup> Ge радиоакт.
<sup>72</sup> As	26 ч	Захват электрона, β <sup>+</sup>	<sup>72</sup> Ge стаб.
<sup>73</sup> As	80,3 сут	Захват электрона	<sup>73</sup> Ge стаб.
<sup>74</sup> As	17,76 сут	Захват электрона, β <sup>+</sup> , β <sup>-</sup>	<sup>74</sup> Se стаб., <sup>74</sup> Ge стаб.
<sup>76</sup> As	26,32 ч	β <sup>-</sup>	<sup>76</sup> Se стаб.
<sup>77</sup> As	38,8 ч	β <sup>-</sup>	<sup>77</sup> Se стаб.
<sup>78</sup> As	90,7 мин	β <sup>-</sup>	<sup>78</sup> Se стаб.

**Получение и применение.** <sup>76</sup>As получают облучением природных соединений мышьяка тепловыми нейтронами в ядерном реакторе; <sup>74</sup>As – на ускорителе заряженных частиц, облучая германиевую мишень дейтронами на циклотроне.

<sup>73</sup>As, <sup>74</sup>As и <sup>76</sup>As применяют в медицине для диагностических и терапевтических целей. <sup>76</sup>As используют также в методе меченых атомов при активационном анализе различных материалов.

### 2.3.21. Кислород – O (Oxygenium)

**Общие сведения.** Кислород – элемент 16-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы VI группы) 2-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 8. Кислород – химически активный неметалл, при нормальных условиях – газ без цвета, вкуса и запаха, молекула которого состоит из двух атомов кислорода (формула O<sub>2</sub>). Жидкий кислород имеет светло-голубой цвет, а твёрдый представляет собой кристаллы светло-синего цвета. Существуют и другие аллотропные формы кислорода, например озон (формула O<sub>3</sub>), – при нормальных условиях газ голубого цвета со специфическим запахом.

Природный кислород представлен тремя стабильными изотопами: <sup>16</sup>O (99,759%), <sup>17</sup>O (0,037%) и <sup>18</sup>O (0,204%). Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 13, 14, 15, 19 и 20. Наиболее интересен в радиологическом отношении <sup>15</sup>O – β<sup>+</sup>-излучатель с периодом полураспада 122,24 с.

Поступление кислорода в организм условного человека (мужчины) составляет (г/сут.): с пищей и жидкостями – 2600, с воздухом – 920. Выделение кислорода из организма с мочой



находится на уровне 1300, калом 100, выдыхаемым воздухом 730, потом 580 г в сутки. Предполагают, что  $^{15}\text{O}_2$ , который метаболизирует до  $\text{H}_2^{15}\text{O}$  в тканях, распределяется равномерно во всем теле человека.

**Получение и применение.**  $^{15}\text{O}$  получают на ускорителях заряженных частиц, облучая мишени азота протонами или дейтронами, реже – мишени углерода и кислорода  $\alpha$ -частицами.

$^{15}\text{O}$  широко применяют в медицине: проводят исследования функции легких; изучают скорость кровотока, процесс поглощения кислорода, его метаболизм в сердечной мышце и головном мозге.

### 2.3.22. Полоний – Po (Polonium)

**Общие сведения.** Полоний – радиоактивный элемент 16-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы VI группы) 6-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 84. При нормальных условиях представляет собой мягкий радиоактивный металл серебристо-белого цвета.

Известно 27 радиоактивных изотопов полония с массовыми числами 192-218 (из них 7 природных); стабильных изотопов данного элемента не обнаружено. Наибольший радиологический интерес представляет  $^{210}\text{Po}$  – чистый  $\alpha$ -излучатель с энергией 5,29 МэВ.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{203}\text{Po}$	36,7 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{203}\text{Bi}$ радиоакт.
$^{205}\text{Po}$	1,8 ч	Захват электрона, $\beta^+$ , $\alpha$	$^{201}\text{Pb}$ радиоакт. $^{205}\text{Bi}$ радиоакт.
$^{207}\text{Po}$	350 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{207}\text{Bi}$ радиоакт.
$^{210}\text{Po}$	138,4 сут	$\alpha$	$^{206}\text{Pb}$ стаб.
$^{211}\text{Po}$	0,516 с	$\alpha$	$^{207}\text{Pb}$ стаб.
$^{212}\text{Po}$	0,305 мкс	$\alpha$	$^{208}\text{Pb}$ стаб.
$^{213}\text{Po}$	4,2 мкс	$\alpha$	$^{209}\text{Pb}$ радиоакт.
$^{214}\text{Po}$	164,3 мкс	$\alpha$	$^{210}\text{Pb}$ радиоакт.
$^{215}\text{Po}$	0,001780 с	$\alpha$	$^{211}\text{Pb}$ радиоакт.
$^{216}\text{Po}$	0,15 с	$\alpha$	$^{212}\text{Pb}$ радиоакт.
$^{218}\text{Po}$	3,05 мин	$\beta^-$ , $\alpha$	$^{214}\text{Pb}$ радиоакт. $^{218}\text{At}$ радиоакт.

Содержание полония в земной коре  $2 \cdot 10^{-15}\%$ .

$^{210}\text{Po}$  относится к числу наиболее токсичных радионуклидов. Общее его содержание в организме человека составляет около

18,5 Бк, из них примерно 12 Бк в костях. На долю пищевого поступления приходится около 85% общего поступления данного радионуклида. Курение и употребление пищи морского происхождения и мяса северных оленей (карибу) увеличивает поступление  $^{210}\text{Po}$  в организм человека. Так, концентрация полония в легких курильщика, выкуривающего 10-60 сигарет в сутки, в 7-9 раз превышает его содержание в легких некурящего человека. Полоний элиминируется с калом в 10-20 раз больше, чем с мочой [4].

**Получение и применение.**  $^{210}\text{Po}$  образуется во всех трех естественно-радиоактивных семействах в процессе эманаций (радона, торона, актинона) или их продуктов распада. Основным источником  $^{210}\text{Po}$  в окружающей среде является  $^{222}\text{Rn}$ , выделяющийся из почвы.

$^{210}\text{Po}$  получают также и искусственно при облучении природного  $^{209}\text{Bi}$  тепловыми нейтронами в ядерном реакторе.

$^{210}\text{Po}$  применяют для изготовления полоний-бериллиевых источников нейтронов и в качестве источника энергии в космических исследованиях.

### 2.3.23. Хлор – Cl (*Chlorum*)

**Общие сведения.** Хлор – элемент 17-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы VII группы) 3-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 17. Хлор – химически активный неметалл, входит в группу галогенов. При нормальных условиях хлор – ядовитый газ желтовато-зелёного цвета, тяжелее воздуха, с резким запахом и сладковатым, «металлическим» вкусом. Молекула хлора двухатомная (формула  $\text{Cl}_2$ ).

Природный хлор представлен двумя стабильными изотопами:  $^{35}\text{Cl}$  (75,53%) и  $^{37}\text{Cl}$  (24,47%). Известны искусственные радиоактивные изотопы с массовыми числами 32-34, 36, 38-41. Наибольший практический интерес представляют  $^{36}\text{Cl}$  и  $^{38}\text{Cl}$  –  $\beta$ -излучатели с периодами полураспада  $3,01 \cdot 10^5$  лет и 37,21 мин соответственно.

Радиоактивный хлор поступает в организм человека через органы пищеварения, дыхания и кожные покровы, при этом процессы всасывания, распределения и выведения из организма аналогичны поведению стабильного изотопа. Всасывается радионуклид быстро и распределяется в организме относительно равно-

мерно. По данным многочисленных исследований, 84% радиоактивного хлора депонируется в мягких тканях и 16% в скелете.

**Получение и применение.** В природных условиях  $^{36}\text{Cl}$  и  $^{38}\text{Cl}$  образуются в атмосфере под действием космических лучей. Искусственно данные изотопы получают по реакции ( $n, \gamma$ ) из хлора в перхлоратах, хлоратах и органических соединениях.

$^{36}\text{Cl}$  применяют в медицине для изучения водного и солевого обмена, а также в химических и биологических исследованиях как индикатор.

### 2.3.24. Йод – I (*Jodum*)

**Общие сведения.** Йод – элемент 17-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы VII группы) 5-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 53. Йод – химически активный неметалл, входит в группу галогенов. При нормальных условиях йод представляет собой кристаллы чёрно-серого цвета с фиолетовым металлическим блеском, легко образует фиолетовые пары, обладающие резким запахом. Элементарный йод обладает высокой токсичностью. Молекула простого вещества двухатомна (формула  $\text{I}_2$ ).

Природный йод представлен одним стабильным изотопом –  $^{127}\text{I}$ . Известны радиоактивные изотопы с массовыми числами 115–126, 128–141. Наибольший практический интерес представляют  $^{129}\text{I}$  и  $^{131}\text{I}$ .

$^{129}\text{I}$  –  $\beta$ -излучатель с максимальной энергией 0,150 МэВ;

$^{131}\text{I}$  –  $\beta$ -излучатель с максимальной энергией 0,608 МэВ.

Ниже приведены ядерно-физические свойства ряда радиоактивных изотопов йода.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{120\text{m}}\text{I}$	53 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{120}\text{Te}$ стаб.
$^{120}\text{I}$	81 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{120}\text{Te}$ стаб.
$^{121}\text{I}$	2,12 ч	Захват электрона, $\beta^+$	$^{121}\text{Te}$ радиоакт.
$^{122}\text{I}$	3,62 мин	Захват электрона, $\beta^+$	$^{122}\text{Te}$ стаб.
$^{123}\text{I}$	13,2 ч	Захват электрона	$^{123}\text{Te}$ радиоакт.
$^{124}\text{I}$	4,18 сут	Захват электрона, $\beta^+$	$^{124}\text{Te}$ стаб.
$^{129}\text{I}$	$1,57 \cdot 10^7$ лет	$\beta^-$	$^{129}\text{Xe}$ стаб.
$^{130}\text{I}$	12,36 ч	$\beta^-$	$^{130}\text{Xe}$ стаб.
$^{131}\text{I}$	8,04 сут	$\beta^-$	$^{131}\text{Xe}$ стаб.
$^{134}\text{I}$	52,6 мин	$\beta^-$	$^{134}\text{Xe}$ стаб.
$^{135}\text{I}$	6,61 ч	$\beta^-$	$^{135}\text{Xe}$ радиоакт.

Наиболее распространенные пути поступления радиоактивного йода в организм человека – пищевой и ингаляционный. Кроме того, радиоизотопы могут поступать также через кожу, раневые и ожоговые поверхности. Для йода характерна высокая всасываемость из легких и желудочно-кишечного тракта. Величина и скорость всасывания и накопления йода в организме в значительной степени обусловлены как свойствами поступающих соединений, так и возрастом и полом человека. В связи с этим при поступлении в организм одинаковых количеств радиоактивного йода поглощенные дозы сильно отличаются.

Поступающий в организм радиоактивный йод быстро всасывается в кровь и лимфу. Органы и ткани по концентрации йода образуют убывающий ряд: щитовидная железа > печень > мышцы > кости. Основным путем выведения радиоактивного йода из организма являются почки.

**Получение и применение.** Радиоизотопы йода с массовыми числами 129, 131, 132 и 133 образуются в реакциях деления урана и плутония. Кроме того,  $^{129}\text{I}$  образуется в литосфере и гидросфере при спонтанном делении урана в результате космических реакций. Искусственно  $^{131}\text{I}$  получают при облучении теллура нейтронами.

Радиоактивные изотопы йода широко применяют в медицине, биологии и физической химии.

### 2.3.25. Радон – Rn (Radon)

**Общие сведения.** Радон – элемент 18-й группы (по устаревшей классификации главной подгруппы VIII группы) 6-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 86. При нормальных условиях радон – бесцветный инертный газ; радиоактивен, стабильных изотопов не имеет. При комнатной температуре является одним из самых тяжелых газов.

Природный радон представлен следующими изотопами:  $^{218}\text{Rn}$ ;  $^{219}\text{Rn}$ , или актинон;  $^{220}\text{Rn}$ , или торон. Все они являются членами естественных радиоактивных рядов, дочерними продуктами распада изотопов радия. Известны искусственные изотопы радона с массовыми числами 200-226.

Ядерно-физические свойства основных радиоактивных изотопов радона приведены ниже.

Изотоп	$T_{1/2}$	Тип распада	Дочерний радионуклид
$^{218}\text{Rn}$	35 мс	$\alpha$	$^{214}\text{Po}$ радиоакт.
$^{219}\text{Rn}$	3,96 с	$\alpha$	$^{215}\text{Po}$ радиоакт.

$^{220}\text{Rn}$	55,6 с	$\alpha$	$^{216}\text{Po}$ радиоакт.
$^{222}\text{Rn}$	3,824 сут	$\alpha$	$^{218}\text{Po}$ радиоакт.

Радон в значительной степени обуславливает естественную радиоактивность атмосферного воздуха и уровни облучения окружающей среды и человека за счет естественных источников радиации.

Основным путем поступления радона в организм человека являются органы дыхания. Помимо этого радон может поступать через желудочно-кишечный тракт (питье радоновой воды) и кожу (прием радоновых ванн).

Радон легко растворяется в крови, воде и других жидкостях организма, способен растворяться в жирах, что обуславливает его эффективное поглощение жировыми тканями. При ингаляции радон сравнительно равномерно распределяется во всем теле, за исключением жира, надпочечников и костей. При питье воды преимущественное накопление происходит в желудочно-кишечном тракте, жировой ткани и мозге.

Выведение радона из организма осуществляется преимущественно через легкие независимо от способа введения.

Поведение изотопов радона (инертных газов) и продуктов его распада в организме существенно различается. Короткоживущие продукты распада радона, попадая в желудочно-кишечный тракт, распадаются, практически не достигая его стенок и не поступая в кровь. При поступлении долгоживущих продуктов распада распределение их в организме определяется их химическими и физико-химическими свойствами [37].

**Получение и применение.** Радон получают при пропускании газа (воздуха, аргона, азота и др.) через водный раствор соли радия. При этом радон переводится в определенный объем воды или воздуха, после чего извлекается сорбентами или химическими методами. Кроме того, радон можно получить из солей радия при кипячении или откачиванием.

Радон широко применяют в медицине (радоновые ванны, ингаляции и т.д.).

## 2.4. Радиационный фон

**Радиационный фон** – ионизирующее излучение от природных источников космического и земного происхождения, а также

от искусственных радионуклидов, рассеянных в биосфере в результате антропогенной деятельности.

Различают:

- *естественный (природный) радиационный фон;*
- *технологически измененный естественный радиационный фон;*
- *искусственный радиационный фон.*

Для естественного излучения характерны два обстоятельства: оно действует на все население Земли, и уровень его воздействия сохраняется приблизительно постоянным в течение длительного времени. В связи с этим оно используется в качестве эталона для сравнения с искусственными источниками ионизирующих излучений.

Естественный радиационный фон обусловлен источниками внеземного происхождения (космическое излучение) и источниками земного происхождения, то есть радионуклидами, присутствующими в земной коре, почве, воде, воздухе, живых организмах.

***Естественный радиационный фон*** – доза излучения, создаваемая космическим излучением и излучением природных радионуклидов, естественно распределенных в земле, воде, воздухе, других элементах биосферы, пищевых продуктах и организме человека (Федеральный закон «О радиационной безопасности населения» – № 3 ФЗ от 9 января 1996 г.).

Космические лучи представляют собой поток ядерных частиц, приходящих на земную поверхность из различных областей мирового пространства, – это первичное космическое излучение. Средняя энергия космических частиц составляет  $10^{10}$  эВ. Первичное космическое излучение состоит из протонов (92%),  $\alpha$ -частиц (ядер гелия 7%), ядер атомов лития, бериллия, углерода, азота и кислорода (0,78%) и ядер атомов, заряд которых более 10 (0,22%).

При поступлении космических частиц на поверхность Земли они взаимодействуют с атомами и молекулами атмосферы. Возникает вторичное космическое излучение. При этом наиболее существенны электронно-фотонные и электронно-ядерные процессы взаимодействия.

При электронно-фотонном процессе заряженные частицы, взаимодействуя с полем ядра атома, порождают фотоны, которые образуют пары электронов и позитронов. Эти частицы, в свою очередь, вызывают возникновение новых фотонов. Каскадный

процесс лавинообразного нарастания частиц и фотонов продолжается до тех пор, пока энергия их не становится достаточно малой и не теряется на ионизацию и возбуждение атомов и молекул воздуха.

Электронно-ядерный процесс обусловлен взаимодействием первичных космических лучей, энергия которых не менее  $3 \cdot 10^9$  эВ, с ядрами атомов воздушной среды. При этом одновременно возникает ряд новых частиц – протоны и нейтроны (осколки ядра) и  $\pi$ -мезоны трех типов: отрицательно заряженные, положительно заряженные и не имеющие заряда. Заряженные  $\pi$ -мезоны (их масса по отношению к массе электрона равна 273) распадаются на более устойчивые  $\mu$ -мезоны (масса 207 единиц) и нейтрино. Нейтральные  $\pi$ -мезоны, в свою очередь, распадаются на два фотона, а  $\mu$ -мезоны – на электроны, позитроны и нейтрино.

Таким образом, вторичное космическое излучение состоит из электронов, нейтронов, мезонов и фотонов [15].

По мере приближения к поверхности Земли интенсивность первичного космического излучения уменьшается, а интенсивность вторичного излучения достигает максимума на высоте 20-30 км; на меньшей высоте процессы поглощения этого вида излучения преобладают над процессами его генерирования. На уровне моря интенсивность первичного излучения составляет примерно 0,05% первоначальной величины. Вторичное же излучение состоит из мезонов (80%) и электронов (20%). Уровень космического излучения в определенной степени зависит от геомагнитной широты, возрастая от экватора к полюсам.

**Технологически измененный естественный радиационный фон** представляет собой ионизирующее излучение от источников, претерпевших определенные изменения в результате деятельности человека. Например, излучение от естественных радионуклидов, поступающих в биосферу вместе с извлеченными на поверхность Земли из ее недр полезными ископаемыми, а также попадающих в атмосферу с продуктами сгорания органического топлива; излучение в помещениях, построенных из содержащих естественные радионуклиды материалов, и др.

**Искусственный радиационный фон** обусловлен радиоактивностью продуктов ядерных взрывов, отходами ядерной энергетики и аварий.

## 2.5. Естественные радионуклиды в экосистемах

Радионуклиды, имеющие естественное происхождение, включают в себя первичные радионуклиды с очень длительным периодом полураспада ( $T_{1/2} > 0,7 \cdot 10^9$  лет), содержащиеся в составе планеты Земля с момента ее образования; сравнительно более короткоживущие продукты распада урана и тория ( $T_{1/2} < 2,6 \cdot 10^5$  лет); радионуклиды, постоянно образующиеся в атмосфере и земной коре за счет природных ядерных реакций. Следует отметить, что первичные радионуклиды являются наиболее распространенными в природе, среди которых наибольший интерес с экологической точки зрения представляют  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{40}\text{K}$  и  $^{87}\text{Rb}$ .

**Естественные радионуклиды** – это радионуклиды, имеющие природное происхождение. Их делят на три основные группы:

➤ *Радионуклиды, входящие в природные радиоактивные семейства.* «Семейства» – это ряды «генетически» связанных радионуклидов, образовавшихся в результате последовательных радиоактивных превращений. «Родоначальники» этих радиоактивных семейств возникли в период формирования Вселенной и имеют возраст, сравнимый с возрастом Земли, – примерно  $10^9$  лет: изотопы урана  $^{238}\text{U}$  (период полураспада  $T_{1/2} = 4,5 \cdot 10^9$  лет),  $^{235}\text{U}$  ( $T_{1/2} = 7,13 \cdot 10^8$  лет), изотоп тория  $^{232}\text{Th}$  ( $T_{1/2} = 1,39 \cdot 10^{10}$  лет). Дочерние радионуклиды имеют относительно короткие периоды полураспада. Из них наибольшее радиозэкологическое значение имеют изотопы радия  $^{226}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 1622$  года),  $^{228}\text{Ra}$  ( $T_{1/2} = 6,7$  года), изотоп радона  $^{222}\text{Rn}$  ( $T_{1/2} = 3,85$  дня), изотоп свинца  $^{210}\text{Pb}$  ( $T_{1/2} = 22$  года), изотоп полония  $^{210}\text{Po}$  ( $T_{1/2} = 138,4$  дня). Данные радионуклиды в основном создают дозу облучения, получаемую человеком за счёт природной радиоактивности. Главы семейств (материнские радионуклиды) входят в состав многих изверженных (вулканических) пород, поэтому в результате последовательных превращений эти породы будут содержать и все продукты распада урана и тория. Почвы и горные породы будут источником внешнего облучения людей, а также способствовать поступлению радионуклидов внутрь организма человека с воздухом, водой и пищей.

➤ *Природные радионуклиды, не входящие в радиоактивные семейства.* Существуют природные радионуклиды, не входящие в семейства; их периоды полураспада очень высоки. Радиозэкологическое значение из них имеют только два: изотоп калия ( $^{40}\text{K}$ ) и изотоп рубидия ( $^{87}\text{Rb}$ ). В природном калии содержится 0,0119 %



изотопа  $^{40}\text{K}$ , поэтому он входит в состав почв, горных пород, Мирового океана и “живого вещества”, даже тела человека. Так, средняя активность тела человека весом 70 кг равна примерно  $4 \cdot 10^3$  Бк.

➤ *Радионуклиды космогенного происхождения.* Они образуются при взаимодействии космических лучей с газами земной атмосферы и некоторыми элементами земной коры. Наиболее радиэкологически важные изотопы – углерод-14 ( $T_{1/2} = 5730$  лет) и тритий ( $T_{1/2} = 12,35$  года). Тритий (радиоактивный водород) и углерод-14 ( $^{14}\text{C}$ ) образуются непрерывно, так как мы не можем ограничить взаимодействие космического излучения с атмосферой. Скорость образования  $^{14}\text{C}$  остаётся неизменной, поэтому он находится в равновесии с углеродом биосферы (то есть доля радиоуглерода в составе стабильного практически постоянна) и поступает в организм человека с водой, воздухом, растительной и животной пищей, становясь составной частью человеческого тела.

### ***2.5.1. Естественная радиоактивность атмосферы***

Радионуклиды присутствуют в атмосфере в виде газов, аэрозолей и частиц.

В газовой фазе находятся преимущественно благородные газы (изотопы Kг и Хе),  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$  и I. Благородные газы химически инертны и слабо адсорбируются на твердых поверхностях при обычной температуре.

Поступление  $^{14}\text{C}$  в природную среду происходит в результате его образования в нижних слоях стратосферы при воздействии нейтронов космического излучения на ядра азота. В результате этого в атмосфере нашей планеты ежегодно образуется около 10 кг  $^{14}\text{C}$ , при этом общее количество радиоактивного углерода в атмосфере составляет примерно 80 т. Образующийся в верхних слоях атмосферы  $^{14}\text{C}$ , соединяясь с кислородом, дает двуокись углерода, которая включается в обычный цикл обмена углерода между атмосферой, гидросферой, почвой и живыми организмами. За многовековой период радиоактивный углерод равномерно распределился в стабильных изотопах, и равновесная концентрация в смеси изотопов составляет примерно 0,3 Бк на 1 г, что соответствует концентрации радиоактивного углерода в атмосферном воздухе, равной  $4,8 \cdot 10^{-5}$  Бк/л [15].

Тритий в природных условиях образуется в верхних слоях атмосферы в результате взаимодействия космических излучений

( $\gamma$ - и нейтронное излучение высоких энергий) с N, O и Ar. Около 99% количества природного трития превращается в тритированную воду –  $^3\text{HON}$ , поэтому его поведение в различных средах описывается закономерностями поведения воды и зависит от процессов ее переноса. Содержание трития в окружающей среде в целом постоянно и достигает по отношению к стабильному водороду  $10^{-14}$ .

Под воздействием космического излучения появляются также  $^{32}\text{P}$ ,  $^{35}\text{S}$  и другие радиоактивные элементы. К радиоактивным газам, поступающим из верхних слоев земной поверхности, относятся эманации, возникающие при распаде дочерних продуктов урана ( $^{222}\text{Rn}$  – радон), тория ( $^{220}\text{Rn}$  – торон) и актиния ( $^{219}\text{Rn}$  – актинон). Скорость образования эманации в породах зависит от содержания в них родоначальников радиоактивных рядов. Каждый из образующихся газообразных изотопов в той или иной степени диффундирует в атмосферный воздух. При этом радон при всех прочих равных условиях имеет большую возможность выхода в атмосферу, чем торон и актинон, что обусловлено значительным превышением периода его полураспада (3,824 сут.) периодов полураспада торона (55,6 с) и актинона (3,96 с). Скорость поступления радиоактивных эманации в атмосферный воздух определяется многими причинами, в частности диффузией почвенных газов, конвекционными потоками воздушных масс в результате нагревания земной поверхности, изменением барометрического давления, глубиной промерзания почвы и др. В воздухе районов, горные породы которых содержат повышенное количество радионуклидов, концентрации эманаций увеличены.

Активность радона в атмосферном воздухе над сушей составляет в среднем около  $4,8 \cdot 10^{-3}$  Бк/л, над океаном вблизи берегов –  $1,4 \cdot 10^{-3}$  Бк/л, а над океаном вдали от берегов –  $3,5 \cdot 10^{-5}$  Бк/л.

Следует отметить, что содержание торона в атмосферном воздухе значительно ниже (в 10-100 раз), чем радона. Еще меньший вклад в суммарную активность воздуха вносит актинон, что обусловлено короткой продолжительностью его жизни и сравнительно малой распространенностью материнского элемента – актиноурана.

Так как радиоактивные газы поступают в атмосферу из грунта непрерывно, то максимальные их концентрации отмечаются в приземном слое, уменьшаясь с высотой (табл. 2.3).

Таблица 2.3

## Содержание радона и торона в атмосферном воздухе [15]

Радон		Торон	
Высота, м	Содержание, % к исходному	Высота, м	Содержание, % к исходному
0,01	100	0	100
1,0	95	5	70
10	87	10	25
100	69	25	20
1000	38	100	0,5
7000	7		

Помимо радиоактивных газов в приземном слое атмосферы содержатся радиоактивные аэрозоли, а также содержащие радиоактивные элементы частицы, поднимаемые ветром с поверхности земли, и частицы, образующиеся при высыхании капелек морской воды.

**2.5.2. Уровни содержания в горных породах и почвах**

Главным источником поступления естественных радионуклидов в окружающую среду являются горные породы, происхождение которых неразрывно связано с включением в их состав всех радиоактивных элементов, возникших в период формирования и развития планеты. Благодаря непрерывному протеканию деструктивных процессов метеорологического, гидрологического, геохимического и вулканического характера радионуклиды подверглись широкому рассеиванию [15]. Радиоактивные элементы естественного происхождения присутствуют во всех компонентах биосферы. Среди первичных долгоживущих радионуклидов максимальное содержание в земной коре свойственно  $^{87}_{37}\text{Rb}$ ,  $^{232}_{90}\text{Th}$ ,  $^{40}_{19}\text{K}$  и  $^{238}_{92}\text{U}$ . При этом средняя концентрация каждого из них превышает 2 г/т (табл. 2.4).

Таблица 2.4

## Среднее содержание первичных радионуклидов в земной коре

Радионуклид	Среднее содержание суммы изотопов (по А.П. Виноградову), г/т	Доля радиоактивного изотопа в природной сумме изотопов, %	Среднее содержание изотопа в земной коре, г/т
$^{87}_{37}\text{Rb}$	150	27,8	41,6
$^{232}_{90}\text{Th}$	13	≈100	13,0
$^{40}_{19}\text{K}$	25000	0,01167	3,0
$^{238}_{92}\text{U}$	2,5	99,27	2,5

<sup>150</sup> <sub>60</sub> Nd	37	5,6	2,1
<sup>147</sup> <sub>62</sub> Sm	8	15,07	1,2
<sup>176</sup> <sub>71</sub> Lu	8	2,6	0,21
<sup>115</sup> <sub>49</sub> In	0,25	95,8	0,24
<sup>124</sup> <sub>50</sub> Sn	2,5	6,1	0,15
<sup>138</sup> <sub>57</sub> La	29	0,089	0,026
<sup>235</sup> <sub>92</sub> U	2,7	0,72	0,02
<sup>209</sup> <sub>83</sub> Bi	0,009	100	0,009
<sup>187</sup> <sub>75</sub> Re	0,0007	62,6	0,0004
<sup>130</sup> <sub>52</sub> Te	0,0012	34,1	0,0003
<sup>144</sup> <sub>60</sub> Nd	37	23,87	8,85
<sup>123</sup> <sub>52</sub> Te	0,0012	0,88	1·10 <sup>-5</sup>
<sup>180</sup> <sub>74</sub> W	1,3	0,126	0,0016

Таблица 2.5

**Среднее содержание урана и тория в магматических  
и осадочных породах континентов [38]**

<b>Породы</b>	<b>U, 10<sup>-4</sup> %</b>	<b>Th, 10<sup>-4</sup> %</b>	<b>Th/U</b>
<b>Магматические породы</b>			
<i>Интрузивные</i>			
Перидотиты, пироксениты	0,03	0,08	2,7
Габбро, диабазы	0,6	1,8	3,0
Диориты	1,8	6,0	3,3
Кварцевые диориты, гранодиориты	2,1	8,3	4,0
Плагииграниты (K<Na)	2,7	9,6	3,6
Граниты (K≈Na)	4,5	18,0	4,0
Щелочные граниты (K>Na)	6	25	4-5
<i>Эффузивные</i>			
Диабазы, базальты	0,7	2,3	3,2
Андезиты	1,2	4,0	3,3
Дациты	2,5	10,0	4,0
Липариты	4,5-5,3	11-28	2-6
<i>Интрузивные</i>			
Миаскитовые нефелиновые сиениты	4,1	7,2	1,8
Агпайтовые нефелиновые сиениты	10,3	28,3	2,8
<i>Эффузивные:</i>			
Трахибазальты	2,4	8,0	3,3
Трахиандезиты	3,5	15,0	4,2
Трахиты, трахилипариты	3-8	30-50	4-10
<b>Осадочные породы</b>			
<i>Терригенные (песчано-глинистые)</i>			
Конгломераты, гравелиты	2,4	9,0	3,8
Песчаники, алевролиты	2,9	10,4	3,6
Аргиллиты, глинистые сланцы, глины	4,0	11,5	2,4
Кварцевые конгломераты	6,3	31,0	5-10
Углеродисто-глинистые сланцы	>10-20	15	—
<i>Кремнистые</i>			
Кремнистые сланцы, кварциты	1,7	2,2	1,2

Глинисто-кремнистые сланцы	2,8	6,2	2,2
Углеродисто-кремнистые сланцы	до 20-50	10	–
<i>Карбонатные</i>			
Известняки	1,6	1,8	1,1
Мергели	2,8	2,5	0,9
Доломиты	3,7	2,8	0,8
Битуминозные известняки	7,8	11,9	1,5
<i>Соленосные</i>			
Ангидриты	1,0	1,0	1,0
Каменная соль	0,9	1,0	1,1
<i>Каустобиолиты</i>			
Каменный уголь	3,4	4,8	1,4
Торф	2-5	5,2	1,8
Горючие сланцы	до 100-200	10-15	–

Среднее содержание радиоактивного калия-40 (легкого естественного радионуклида) в магматических породах составляет: в кислых (граниты, гнейсы) –  $3,9 \cdot 10^{-4}\%$ , в средних (диориты, андезиты) –  $2,7 \cdot 10^{-4}\%$ , в ультраосновных (диориты) –  $0,6 \cdot 10^{-4}\%$ . Содержание калия в осадочных породах изменяется в широких пределах: песчаники –  $1,4 \cdot 10^{-4}\%$ , известняки –  $0,4 \cdot 10^{-4}\%$ , глинистые сланцы –  $2,7 \cdot 10^{-4}\%$ .

Уран и торий (тяжелые естественные радионуклиды) относятся к рассеянным химическим элементам, при этом варьирование средних содержаний элементов в пределах одного и того же петрохимического типа пород значительно (табл. 2.5).

В природе встречается более 100 ториевых и торий содержащих минералов. В природных средах находится в виде кислородных соединений из-за высокого сродства элемента к кислороду (оксидах, силикатах, фосфатах, карбонатах, фторкарбонатах); сульфиды, селениды и галогениды тория в настоящее время неизвестны. Характерна постоянная изоморфная и парагенетическая связь тория с редкоземельными элементами, в первую очередь цериевого ряда, а также с четырехвалентным ураном. Число собственных минералов тория незначительно.

*Торианит* (Th, U)O<sub>2</sub> содержит до 45-93% ThO<sub>2</sub>, изоструктурен с уранинитом, образуя с ним сложные переходные разности. Обычно включает изоморфную примесь элементов цериевой группы (до 13%). Цериевая разновидность минерала – *церианит* Ce(Th)O<sub>2</sub> (около 5% ThO<sub>2</sub>). *Торит* (ThSiO<sub>4</sub>) содержит 50-77% ThO<sub>2</sub>. Часто имеет примесь урана, редкоземельных элементов цериевой группы, железа. Разновидностями торита являются *ураноторит* и *ферритоторит*, различающиеся по концентрации урана и железа.

Торит с большим содержанием воды называют *оранжитом*. Морфологическая разность торита (моноклинная) – *хуттонит*. *Торогуммит* (водный силикат тория) содержит 18-50% Th, изоструктурен с торитом. *Чералит* (Th, Ca, Ce) ( $\text{PO}_4$ ,  $\text{SiO}_4$ ) содержит до 32%  $\text{ThO}_2$  и 4%  $\text{U}_3\text{O}_8$ . *Монацит* – важнейший промышленный торий содержащий минерал, включающий 2,5-12% (до 28%)  $\text{ThO}_2$  и десятые доли процента  $\text{UO}_2$ . Значительное содержание тория (до 13%) может содержаться в сложных окислах титана, тантала, ниобия.

Минералы урана делятся на две группы: первичные (уран со степенью окисления +4) и вторичные (степень окисления +6).

Минералы первой группы содержат уран в форме иона  $\text{U}^{4+}$ . Основные из них – безводные оксиды (от  $\text{UO}_2$  до  $\text{UO}_3$ ). Все первичные минералы урана темного цвета. К группе *уранинита* относятся кристаллические формы, содержащие изоморфные примеси тория и редкоземельных элементов. Разности, содержащие примесь  $\text{ThO}_2$  (до 15%), называются *бреггеритом*, разности, содержащие существенную примесь редкоземельных элементов (до 10%), – *клевеитом*. В группу *настурана* (урановой смолки) входят бесториевые оксиды урана, имеющие скрытокристаллическое строение и коллоидную форму выделения. Порошковатые рыхлые разности носят название *урановых черней*. Силикаты урана – *коффинит* ( $\text{U}_2\text{SiO}_7$ ) и *ненадкевит* ( $(\text{U}^{4+}, \text{Y}^{3+}, \text{Ce}^{3+}, \text{Th}^{4+}) \cdot \text{U}^{6+}(\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Pb}^{2+}) (\text{SiO}_4)_2 \cdot n (\text{H}_2\text{O})$ ) – белее редкие минералы. Из сложных окислов титана, тантала, ниобия и редкоземельных элементов наиболее промышленно важен титанат урана – *браннерит*  $\text{UTiO}_6$  и сложный титанат железа – *давидит*, который содержит до 20% урана:  $(\text{Fe}^{2+}, \text{Ce}^{2+}, \text{U}^{4+})_2 (\text{Ti}, \text{Fe}^{3+}, \text{V}, \text{Cr}) \text{O}_{12}$ . Фосфаты редкоземельных элементов, в первую очередь *ксенотим*, иногда *монацит*, также содержат заметную изоморфную примесь урана.

Минералы второй группы соответствуют зоне окисления и характеризуются яркой окраской, свойственной солям уранила. Основная структурная единица таких минералов –  $\text{UO}_2^{2+}$ . Наиболее распространены карбонаты, сульфаты, ванадаты, арсенаты, фосфаты, силикаты уранила. Все они построены по типу двойных (тройных) солей. Водные основные фосфаты, арсенаты и ванадаты уранила объединены в группу урановых слюдок. Они имеют окраску от желтой до зеленой и яркий блеск. Примеры таких минералов: *отенит*  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ; *метаторбернит*  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4] [(\text{UO}_2)_2 (\text{PO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; *метацейнерит*  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]$

$[(\text{UO}_2)_2(\text{AsO}_4)_2] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ; *карнотит*  $\text{K}_2(\text{UO}_2)(\text{VO}_4)_2 \cdot (0-3)\text{H}_2\text{O}$ ; *бейлиит*  $\text{Mg}_2(\text{UO}_2)(\text{CO}_3)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ; *уранофан*  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{Si}_2\text{O}_7) \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и др.

Для радия в природе характерно рассеянное состояние. Он не входит в состав отдельных минералов, но широко распространен в виде включений.

В табл. 2.6 представлены средние значения активности ряда естественных радионуклидов в магматических и осадочных породах и почвах.

Уровни содержания радионуклидов в почвах в значительной степени обусловлены их содержанием в почвообразующих породах. Процессы почвообразования, а также высокая расчлененность форм рельефа способствуют миграции и перераспределению радиоактивных элементов в почвах. При этом содержание естественных радионуклидов в почвообразующих породах подвержено значительным колебаниям.

Таблица 2.6

**Средняя удельная активность некоторых естественных радионуклидов в природных источниках радиации, Бк/кг [43]**

<i>Природные источники радиации</i>	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$
Гранит	78	74	999
Диабаз	18	18	148
Базальт	33	26	370
Кварцепорфир	85	96	1517
Кварцит	30	33	629
Известняк, мрамор	18	15	37
Глинистый сланец	67	67	665
Боксит	104	333	740
Песок, гравий	26	22	333
Мергель	85	59	777
Почва	25	28	529

Минимальные количества тория ( $0,1 \cdot 10^{-4} - 4,0 \cdot 10^{-4} \%$ ) и урана ( $0,1 \cdot 10^{-4} - 1,0 \cdot 10^{-4} \%$ ) приурочены к северным районам Восточно-Европейской равнины (до  $58^0$  с.ш.), то есть к областям распространения тундровых и подзолистых почв. Количество осадков в данной ландшафтно-климатической области превышает испаряемость, и, как следствие, вымывание элементов из почвенного профиля преобладает над аккумуляцией. В зоне распространения дерново-подзолистых почв концентрация урана и тория в породах несколько выше:  $1 \cdot 10^{-4} - 1,5 \cdot 10^{-4} \%$  U и  $4,8 \cdot 10^{-4} - 8,0 \cdot 10^{-4} \%$  Th. Юж-

ные районы (южнее  $50^0$  с.ш. на западе и южнее  $54^0$  с.ш. на востоке) отличаются наиболее высокими концентрациями радиоактивных элементов:  $1,5 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4} \%$  U и  $8,0 \cdot 10^{-4} - 13,0 \cdot 10^{-4} \%$  Th. Это область черноземных и каштановых почв [39].

В серых лесных почвах содержание  $^{238}\text{U}$  составляет  $3,4 \cdot 10^{-4}\%$ , в черноземах (от оподзоленного на севере до южного на юге зоны) –  $3,0 \cdot 10^{-4} \%$ , в верхних горизонтах сероземных почв полупустынь –  $2,2 \cdot 10^{-4}\%$ . Среднемировое содержание  $^{238}\text{U}$  в почвах –  $3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-4}\%$ . Среднее содержание  $^{232}\text{Th}$  в разных типах почв составляет: в дерново-подзолистых Русской равнины  $9 \cdot 10^{-4}\%$ ; в черноземах  $8,6 \cdot 10^{-4}\%$ ; в каштановых –  $7 \cdot 10^{-4}\%$ ; в верхних горизонтах сероземных почв полупустынь  $4,3 \cdot 10^{-4}\%$  [36].

В некоторых районах земного шара встречаются зоны с повышенным содержанием радиоактивных элементов в горных породах и почвах, например, районы Памира и Тибета, территории Бразилии, Индии, Франции, России. Так, в штате Рио-де-Жанейро (Бразилия) в районе монацитовых песков содержание оксида тория в песках достигает 6,15%; в Индии в штате Керала содержание тория и его дочерних продуктов приближается к 0,1%.

Необходимо подчеркнуть, что дифференциация урана и тория по профилю почв увеличивается с севера на юг в связи с усилением интенсивности процессов почвообразования (для Северного полушария). Поведение урана и тория в почвах обусловлено двумя основными процессами: накоплением в составе минеральной фракции, унаследованной от почвообразующих пород, и аккумуляцией из почвенных вод [40]. Соотношение между этими процессами во многом определяется формами нахождения в почвообразующих породах. В районах, где основной формой нахождения урана и тория в горных породах является изоморфное вхождение в устойчивые к процессам выветривания минералы циркония, редкоземельных элементов и т.д., преобладают минерально-обломочные формы нахождения тяжелых радионуклидов в почвах. Вклад водной миграции проявляется лишь в выщелачивании радионуклидов из этих минералов. При преобладании в породах рассеянных форм нахождения урана и тория вклад водной миграции и аккумуляция радионуклидов из растворов существенно возрастает.

В северных (тундровых) районах гумидной климатической зоны преобладает механическая миграция радионуклидов в составе минерально-обломочной фракции. В то же время имеет место и



водная миграция, которая во многом определяется ландшафтными условиями. В дерново-глеевых почвах, сформированных в понижениях рельефа, преобладает процесс аккумуляции урана из почвенных растворов. Наиболее ярко выражена связь между ураном и гумусом, гигроскопической влагой и гидроксидами железа. Для тория также выявлена связь с гумусом и гигроскопической влагой. В дерново-глеевых почвах склонов имеет место как механическая, так и водная миграция. При этом фиксация их из растворов происходит преимущественно на оксидах алюминия, железа и марганца.

В условиях промывного водного режима и хорошей аэрации не происходит накопления урана в почвах даже при высоком содержании гумуса. В восстановительных условиях (в глеевых горизонтах или почвах), наоборот, наблюдается аккумуляция урана из раствора и его прочная фиксация за счет восстановления до U (IV).

Радий в условиях горной тундры мало выносится за пределы почвенного профиля; обогащение данным элементом идет по всем почвенным горизонтам.

Торий в почвах горной тундры проявляет слабую миграционную способность, вследствие чего его распределение по почвенному профилю слабо дифференцировано. При этом существует тенденция к накоплению тория параллельно с увеличением содержания илистой фракции и полуторных окислов.

В северной части таежной зоны (хвойные леса) закономерности миграции урана, тория и радия в почвах имеют сходство с тундровыми. Отличие обусловлено повышенной интенсивностью почвообразовательных процессов с участием больших количеств органического вещества. Аккумуляция урана чаще обусловлена окислительно-восстановительными процессами с участием органических соединений, а тория и радия – присутствием полуторных гидроксидов. При этом значительную роль играет водный режим.

Интенсивность водной миграции тория в условиях тайги, особенно горной, наиболее высока среди всех природно-климатических зон. Торий проявляет себя как активный мигрант в кислой среде с высоким содержанием хорошо растворимых фульвокислот и низкомолекулярных гуминовых кислот. Он выносится из всех почвенных горизонтов, но наиболее активно из подзолистых. Максимумы аккумуляции тория из почвенных растворов характерны для подстилки и горизонта нахождения зеркала грунтовых вод.

Для изотопов радия в таежных почвах также характерна высокая подвижность. В целом характер распределения изотопов радия во многом совпадает с распределением тория.

Поведение изотопов урана, тория и радия в почвах лесостепной зоны не связано между собой. Большая роль в миграционных процессах принадлежит химической миграции. В черноземных почвах ярко выражена аккумуляция урана на испарительных барьерах. В зависимости от источника поступления урана отмечается обогащение либо подошвы карбонатного горизонта (при подъеме уровня грунтовых вод), либо кровли (при просачивании поверхностных вод). Имеет место положительная корреляция урана с кальцием и периодически – с гумусом. При этом в болотных почвах связь урана с гумусом очень тесная.

Аккумуляция тория в почвах лесостепи слабо связана с их составом. Для него характерны слабые вариации содержания по почвенному профилю, однако отмечается некоторое обогащение торием карбонатных горизонтов.

Радий в почвенном профиле данной зоны достаточно подвижен. На его активность влияют такие противоположно направленные процессы, как растворение хлоридными грунтовыми водами и соосаждение с барием и кальцием в сульфатных и карбонатных средах. Максимумы концентраций отмечаются в карбонатных горизонтах. Изменение содержания радия по почвенному профилю имеет скачкообразный характер, что может быть связано с выпадением карбонатов на испарительных барьерах. Аккумуляция радия происходит также на гидроксидах железа и глинистых минералах [32].

Таблица 2.7

**Среднее содержание естественных радионуклидов  
в различных типах почв мира**

<i>Тип почвы</i>	<i>Содержание, Бк/кг</i>		
	$^{238}\text{U}$ ( $^{226}\text{Ra}$ )	$^{232}\text{Th}$	$^{40}\text{K}$
<b>Почвы мира</b>			
Сероземы	32	48	670
Серо-коричневые	28	41	700
Каштановые	27	37	550
Черноземы	22	36	410
Серые лесные	18	27	370
Дерново-подзолистые	15	22	300
Подзолистые	9	12	150
Торфянистые	6	6	90

<i>Среднее по миру</i>	26	26	370
Типичный диапазон	11-52	7-48	110-740
<b>Почвы России</b>			
Черноземы	23	29	460
Дерново-подзолистые	22	27	500
Серые лесные	22	28	380
Каштановые	19	24	430
<i>Среднее по России</i>	22	28	460
Типичный интервал	10-34	15-41	300-620

Калий-40 – один из основных (по активности) естественных радионуклидов в почвах и живых организмах. Поведение данного радионуклида в почвах и звеньях биологических цепей полностью определяется поведением его стабильных изотопных носителей – К-39 и К-41. Основными калийсодержащими минералами почвы являются: биотит, мусковит, ортоклаз, микроклин и иллит. В каждом грамме природного калия содержится 27 Бк  $^{40}\text{К}$ . Если принять среднее содержание калия в разных типах почв 0,33-2,64%, то в почвенном слое мощностью 0-20 см содержится  $^{40}\text{К}$  около  $(2,7-21,6) \cdot 10^{10} \text{Бк/км}^2$ .

В табл. 2.7 приведена сводная информация об уровнях содержания естественных радионуклидов в основных типах почв мира и почвах сельскохозяйственных угодий России.

### **2.5.3. Накопление растениями**

Транслокация радионуклидов в растения обусловлена содержанием и формами нахождения радионуклидов в почвах, свойствами самих радиоактивных элементов и видовыми особенностями растений.

Уран и торий не являются биогенными элементами; коэффициенты их накопления растениями (КН равен отношению содержания элемента в растении к содержанию в почве) всегда меньше единицы. Благодаря наличию корневого барьера на пути данных радионуклидов максимальные количества урана и тория накапливаются в корнях. Молодые органы растений (молодые листья, хвоя) накапливают меньше урана и тория, чем старые (кора, крупные ветки, древесина) [40]. Наиболее высокой способностью к накоплению урана обладают мхи. Многочисленные исследования показывают, что низшие растения накапливают уран в большей степени, чем высшие. Из древесной растительности наибольшие значения КН отмечены для березы, из травянистой – у злаковых.

Как правило, коэффициент биологического накопления у тория выше, чем у урана, что во многих случаях объясняется более высокой доступностью тория для растений в корнеобитаемом слое почв. Уран, как правило, связан в малоподвижных гумусовых соединениях, а торий находится в минеральной фракции почв и поэтому легче извлекается корневыми выделениями. Основными концентраторами тория признаны лишайники.

В отличие от урана и тория для радия не выявлено биологического барьера. Однако максимум содержания данного радионуклида приходится на корневую систему растений. Коэффициенты накопления радия растениями часто превышают единицу.

О.С. Железновой (2018) [12] получена следующая закономерность распределения  $^{40}\text{K}$  в наземной части биомассы древесной растительности Южной Мещеры: листья (хвоя) > тонкие ветви > кора > древесина.

Ниже приведены уровни содержания ряда естественных радионуклидов в сельскохозяйственных растениях, Бк/кг [1]:

Сельскохозяйственные растения (репродуктивные органы)	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$	$^{238}\text{U}$
	95...500	$1,9 \cdot 10^{-2}$ ...0,5	$4 \cdot 10^{-3}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$ ... $6,0 \cdot 10^{-3}$

#### **2.5.4. Содержание и формы нахождения в природных водах**

Уровни содержания и формы нахождения радионуклидов в природных водах обусловлены рядом гидрохимических факторов, в частности возможностью перехода элементов в раствор из твердой фазы; условиями, направленными на их удержание в растворенном состоянии, а также наличием или отсутствием геохимических барьеров. Концентрация радионуклидов в водах в значительной степени определяется содержанием данных элементов в дренируемых породах. Кроме того, источником поступления радиоактивных элементов в природные воды является осаждение аэрозолей из атмосферы.

Для естественных радионуклидов большое значение в гидрохимическом поведении имеют как химические свойства самих элементов, так и присутствие их изотопных и неизотопных носителей, что связано с ультранизкими количествами продуктов распада радиоактивных рядов в природных экосистемах.

При рассмотрении радиоактивности природных вод целесообразно исходить из условий их формирования, для чего все воды

можно условно разделить на атмосферные (метеорные), воды морей и океанов, воды открытых водоемов суши (реки и озера), а также подземные.

*Атмосферные воды*, как правило, малоактивны и содержат следы радиоактивных элементов  $^3\text{H}$ ,  $^{14}\text{C}$ , и  $^7\text{Be}$ , образованных в результате взаимодействия космического излучения с атомами и молекулами атмосферного воздуха, а также  $^{40}\text{K}$ , и  $^{238}\text{U}$ , входящих в состав поступающих в атмосферу с земной поверхности растворимых солей.

Состав *морских и океанических вод* достаточно стабилен, что определяет и относительное постоянство концентраций в ней природных радионуклидов. Так как воды морей и океанов в зависимости от гидрологических и климатических условий различны по солевому составу, то определенные колебания характерны и для состава радионуклидов. Так, по данным разных авторов, активность  $^{40}\text{K}$  находится в пределах 11-18 Бк/л,  $^{234}\text{U}$  и  $^{238}\text{U}$  –  $(3,3-5,8) \cdot 10^{-2}$  Бк/л,  $^{226}\text{Ra}$  –  $3,3 \cdot 10^{-3}$  –  $(2,2-3,7) \cdot 10^{-2}$  Бк/л,  $^{232}\text{Th}$  –  $1,7 \cdot 10^{-5}$  Бк/л,  $^{222}\text{Rn}$  и  $^{210}\text{Pb}$  –  $(3,0-3,8) \cdot 10^{-3}$  Бк/л [15].

В водах морей и океанов преобладают изотопы урана с максимальной активностью  $^{234}\text{U}$ . Концентрации естественных радионуклидов в донных осадках зависят от свойств самих элементов и от состава осадков. По массе в осадках преобладает  $^{232}\text{Th}$ , затем  $^{238}\text{U}$ , то есть соотношение радионуклидов в осадках и водах различно. Среди глубоководных осадков высокая радиоактивность характерна для красных глин, Бк/кг: 11-30  $^{238}\text{U}$ ; 11-30  $^{234}\text{U}$ ; 0,7-1,5  $^{235}\text{U}$ ; 590-2400  $^{230}\text{Th}$ ; 22-96  $^{232}\text{Th}$ ; 420-1700  $^{226}\text{Ra}$  [54].

По данным МАГАТЭ, по общей активности запасов природных радионуклидов ведущее место занимает калий ( $1,6 \cdot 10^{10}$  ТБк), на втором месте  $^{238}\text{U}$  ( $5,6 \cdot 10^7$  ТБк).

Наибольшей устойчивостью в водах морей и океанов обладает уран; его концентрация составляет в среднем  $3 \cdot 10^{-6}$  г/л. В прибрежных зонах содержание урана несколько снижается за счет разбавления речным стоком. Максимальные количества наблюдаются на шельфе, что обусловлено осаждением элемента на органическом веществе и фосфоритах. Для тория характерна слабая устойчивость в растворенном состоянии в морской воде, что выражается в низкой концентрации –  $10^{-9}$  г/л. По растворимости

в морской воде радий занимает промежуточное положение между ураном и торием. Его концентрация довольно стабильна и состав-

ляет  $10^{-15}$  г/л. Радий присутствует в воде в виде иона  $Ra^{2+}$ , однако в морской воде легко образует радиоколлоиды, которые сосаждаются со взвесями. Вследствие этого концентрация радия в толще воды увеличивается сверху вниз.

Естественная радиоактивность *вод открытых водоемов суши* определяется химическим составом пород и климатическими условиями и в значительной степени обусловлена присутствием  $^{40}K$  и  $^{226}Ra$ . При этом содержание  $^{40}K$  колеблется в пределах от  $3,7 \cdot 10^{-2}$  до  $0,6$  Бк/л, урана – от  $2 \cdot 10^{-8}$  до  $510^{-5}$  г/л, радия – от  $9,2 \cdot 10^{-3}$  до  $7,4 \cdot 10^{-2}$  Бк/л. Для радиоактивности речных вод большую роль играет тип питания рек – поверхностный или грунтовый. Поверхностные воды (дождевые, ледниковые, снеговые), как правило, содержат меньше радионуклидов, поэтому в период паводка радиоактивность речной воды понижена. В период преимущественного питания рек за счет подземных вод (межень) радиоактивность воды повышается. В зимний период в воде рек, покрывающихся льдом, накапливаются радон и торон.

Исследованиями А.М. Бутаева и др. [5] показано, что объемная активность  $^{238}U$  в речных водах Дагестана составляет: р. Терек –  $0,037$  Бк/л, р. Шура-Озень –  $0,015$  Бк/л, р. Сулак –  $0,010$  Бк/л, р. Самур –  $0,057$  Бк/л. Значения активности  $^{40}K$  в водах данных рек лежат в пределах от  $0,075$  до  $0,352$  Бк/л.

Радиоактивность *озерных вод* зависит от активности поверхностных вод притоков и питающих озера подземных вод. В северных районах активность воды озер, как правило, близка к активности речных вод. В южных районах, где велико испарение воды из озер, происходит накопление солей и, как следствие, повышение радиоактивности воды. Так, удельная активность воды центральных областей Казахстана по  $^{40}K$  повышается до  $3,7$  Бк/л и более; наивысших значений (до  $370$  Бк/л) радиоактивность воды достигает в солевых озерах.

Радиоактивность подземных вод в основном обусловлена присутствием  $^{40}K$ ,  $^{226}Ra$  и  $^{222}Rn$ . Степень радиоактивности *подземных вод* во многом зависит от места и условий их залегания, а их радиохимический состав определяется количеством растворимых радионуклидов, содержащихся в составе омываемого подземными водами грунта. Кроме того, на концентрацию радиоактивных изотопов в воде первого водоносного горизонта оказывают влияние климатические условия. Так, радиоактивность таких вод по  $^{40}K$  в Голодной степи достигает  $207$  Бк/л, в степях Ферганы –  $36$  Бк/л,

а в Карелии – 8,5 Бк/л. Наименьшей активностью обладают подземные воды в осадочных породах; воды кислых магматических пород имеют более высокую радиоактивность и могут содержать до 3,7 Бк/л  $^{226}\text{Ra}$  (воды курортов Цхалтубо, Истису в Закавказье), и до 48 Бк/л  $^{222}\text{Rn}$  (воды курортов Белокурихи, Железноводска и др.). Кроме того, высокие концентрации радия и урана обнаруживают в межпластовых водах ряда нефтеносных районов.

Концентрация урана в природных водах определяется их составом, минерализацией и окислительно-восстановительными условиями. Изотопы урана наиболее подвижны и наиболее устойчивы в растворе в окислительной обстановке; из трех природных изотопов максимальной активностью обладает  $^{234}\text{U}$ .

Низкое содержание урана в водах ( $10^{-9}$ - $10^{-8}$  г/л) характерно для тундровой зоны, при этом основная его часть присутствует в виде коллоидов и взвесей [16]. При переходе к лесной зоне концентрация урана в поверхностных и грунтовых водах повышается до  $10^{-8}$ - $10^{-6}$  г/л, возрастая с севера на юг. Большое количество растворенного в воде органического вещества определяет как переход урана в раствор из твердой фазы, так и удержание его в растворе. В водах лесостепной и степной зон концентрация урана существенно возрастает (до  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  г/л) с увеличением минерализации. При таких условиях большую роль в поведении элемента играет карбонат-ион, с которым уран образует устойчивые в растворе карбонатные комплексы.

В водах крупных рек, протекающих по различным природно-климатическим зонам, концентрация урана меняется в соответствии с изменением состава и минерализации. Например, в Днепре и Доне она возрастает от  $10^{-7}$  г/л в верховье до  $10^{-6}$  г/л в нижнем течении; в водах Сырдарьи и Амударьи – от  $10^{-7}$  г/л до  $10^{-5}$  г/л [39].

Осаждение урана происходит на восстановительных барьерах при слабой аэрации.

Для тория миграция в растворенном виде не характерна, что обуславливает более низкую его концентрацию в природных водах по сравнению с ураном. Основная часть тория в водах представлена коллоидными или взвешенными частицами. Однако трещинно-грунтовые воды гранитных массивов могут содержать значительные количества данного элемента, близкие к концентрациям урана, в связи с высокой растворимостью свежесажденного гидроксида тория, образующегося при гидролитическом разложении пород. Присутствие в таких водах карбонат-иона или растворимого гуму-

сового вещества способствует выщелачиванию тория и удержанию его в растворе. Наиболее благоприятны для извлечения тория кислые сульфатные трещинно-грунтовые воды кислых и щелочных изверженных пород, образующиеся при окислении сульфидов. Количество тория в них достигает  $10^{-5}$  г/л [40].

Гидрохимическое поведение *радия* часто связано с присутствующим в воде барием (или кальцием), так как барий представляет собой химический аналог радия. Изотопы радия легко выщелачиваются из твердой фазы. В поверхностных водах концентрация радия ниже, чем в трещинных и грунтовых. При движении с севера на юг, по мере увеличения минерализации, возрастает и содержание радия. Так, в пресных бессульфатных водах северных районов концентрация элемента составляет около  $10^{-13}$  г/л, в таежной зоне она возрастает до  $10^{-12}$  г/л. В лесостепной и степной зонах повышенная минерализация и присутствие иона хлора способствуют выщелачиванию радия и удержанию его в растворе. При этом высокие концентрации сульфатов и карбонатов в водах способствуют соосаждению Ra с сульфатами и карбонатами кальция и бария.

## 2.6. Искусственные радионуклиды в экосистемах

Искусственные радионуклиды стали появляться в биосфере после открытия способов искусственных превращений элементов (деления ядер, ядерных реакций на нейтронах, ядерных реакций на заряженных частицах). Источники техногенных радионуклидов хорошо известны: штатная работа атомных реакторов (технологических, энергетических, транспортных, исследовательских), испытания ядерного оружия, аварии на предприятиях ядерно-топливного цикла (ЯТЦ), переработка и захоронение их отходов.

### 2.6.1. Радионуклиды в атмосфере

Радиоактивные элементы, поступающие в атмосферу в результате выбросов, выпадают как вблизи источников загрязнения, так и на значительном расстоянии от места выбросов. Рассеяние радионуклидов, попавших в планетарный пограничный слой (нижние несколько километров атмосферы), обусловлены ветровым переносом и диффузией, происходящими как в локальном, так и в глобальном масштабе. Первоначально радионуклиды рассеиваются благодаря локальной циркуляции атмосферы, что приводит



к распространению их в горизонтальной плоскости на несколько километров. Дальнейшее перемешивание радиоактивных элементов в горизонтальном и вертикальном направлении вызывается турбулентными вихрями и сдвигами ветра.

Общее количество трития на планете  $92,5 \cdot 10^{10} - 185 \cdot 10^{10}$  МБк, при этом 65% содержится в океане, 27% – в водоемах континентов и литосфере, 8% – в атмосфере. Антропогенными источниками трития в окружающей среде являются его выбросы при работе реакторов АЭС, переработке отработанного ядерного топлива, при испытаниях ядерного и термоядерного оружия.

Один из наиболее существенных техногенных источников долгоживущего  $^{85}\text{Kr}$  (10,4 года) в биосфере – выбросы радиохимических заводов.

Значительное влияние на уровень содержания в окружающей среде  $^{14}\text{C}$  оказывают ядерные взрывы, производство ядерной энергии, сжигание ископаемого топлива и т.д. Из атмосферы  $^{14}\text{C}$  переходит в гидросферу за счет молекулярного обмена между  $\text{CO}_2$  атмосферы и поверхностных вод и поглощается растениями в процессе фотосинтеза.

$^{131}\text{I}$  может поступать в атмосферу в виде летучих соединений (элементарного йода, органических соединений и др.) или адсорбироваться на аэрозолях и частицах. Соотношение между отдельными формами обусловлено характером выбросов. Особенно устойчивы органические соединения йода.

Также следует отметить, что в воздухе городов с интенсивным движением транспорта и развитой промышленностью радиоактивность пыли обусловлена преимущественно изотопом калия, а радиоактивность дыма – изотопами калия и углерода. Наблюдениями последних лет установлено, что относительное содержание углерода в атмосфере промышленных городов несколько ниже по сравнению с сельскими районами. Последнее можно объяснить тем, что в городах сжигается ископаемое топливо, содержащее меньше радиоактивного углерода (за счет его естественного распада), чем в биосфере [15].

Изотопы цезия и теллура относятся к слабо летучим радионуклидам. Наибольшее радиоэкологическое значение имеют изотопы  $^{134}\text{Cs}$  и  $^{137}\text{Cs}$ . При этом наибольшую опасность представляет  $^{137}\text{Cs}$ , который является основным изотопом в «бомбовом» цезии. В реакторах применяют оба изотопа с примерной величиной изотопного отношения  $^{134}\text{Cs}/^{137}\text{Cs} = 0,5$ . Это различие используют для

определения источника загрязнения. При нагревании цезий легко испаряется, а при понижении температуры до нормальной конденсируется на атмосферных аэрозолях. В дальнейшем он присутствует в атмосфере в составе конденсационных частиц. При взаимодействии с водой может переходить в ионную форму [39].

<sup>90</sup>Sr обладает меньшей летучестью, чем цезий, что обуславливает его меньшее содержание в радиоактивных аэрозолях.

Наименее летучи изотопы урана, церия, циркония, рутения, некоторых трансурановых элементов и др. Как, правило, они поступают в атмосферу только при распылении топлива.

Удаление радиоактивных продуктов из атмосферы происходит двумя способами: вымыванием с помощью осадков и сухим выпадением. Интенсивность выведения аэрозольных и газообразных веществ из атмосферы с различными видами осадков определяет длительность нахождения данных веществ в атмосфере, их концентрации и характер полей выпадения.

Выпавший на поверхность материал может впоследствии снова перейти в атмосферу под влиянием ветра и механических воздействий, обусловленных деятельностью человека.

### ***2.6.2. Аккумуляция в почвах и растительном покрове***

Среди искусственных радионуклидов наибольшее значение для природных систем имеют изотопы, обладающие высоким выходом в ядерных реакциях и имеющие сравнительно большие периоды полураспада. Короткоживущие радионуклиды быстро распадаются и не успевают включиться в биогеохимические циклы. К наиболее экологически важным радионуклидам относятся изотопы цезия, стронция, церия, рутения, плутония, йода и др.

Искусственные радионуклиды попадают в экосистемы из атмосферы (в результате выброса из труб или после испытаний ядерного оружия), через поверхностные воды (вследствие вымывания из мест неглубокого захоронения отходов) или из грунтовых вод (при просачивании из хранилищ отходов). При выпадении радиоактивных веществ на территории лесных массивов значительная часть радионуклидов задерживается кронами деревьев, осаждаясь на листьях, хвое и коре, другая их часть попадает в травяной покров, лесную подстилку и почву. Доля радионуклидов, задерживающихся в пологе леса, варьирует в зависимости от состава, сомкнутости, формы и фазы вегетации древесной растительности. Со временем эта доля снижается за счет смывания радиоак-

тивных веществ с поверхности растений атмосферными осадками и частичного проникновения радионуклидов во внутренние ткани. В результате возрастает загрязнение почв, особенно верхних их горизонтов, и усиливается корневое поглощение радионуклидов лесной растительностью.

Сразу после аварии на Чернобыльской АЭС на лесные массивы осело на 20-30% больше аэральных радиоактивных выпадений, чем на прилегающие безлесные участки [48]. При этом от 40 до 90% радиоактивных веществ было задержано в кронах деревьев. Для хвойных ценозов характерна большая задерживающая способность по сравнению с лиственными, в особенности с дубравами. Максимальные уровни загрязнения отмечались в органах, экспонированных к внешнему загрязнению, – листьях, мелких ветвях, наружных слоях коры. В целом непосредственно после аварии удельная активность растительного яруса определялась только поверхностным загрязнением, а его радиоактивный состав полностью соответствовал содержанию выпавшей радиоактивной смеси. В ближней зоне выпадений он был представлен всем спектром продуктов деления ядерного топлива, на более удаленной территории – в основном долгоживущими изотопами цезия. Первый период полуочищения древесного яруса (без учета радиоактивного распада) составлял от двух недель до месяца. Наиболее активно процессы дезактивации радионуклидов в растительном ярусе протекали на территориях, где выпадали более крупные радиоактивные частицы (в 5-10-километровой зоне отчуждения), а также в лиственных лесах. В хвойных экосистемах данные процессы протекали медленнее, так как продолжительность «жизни» хвои составляет 3-4 года.

Несмотря на то что леса могут выступать источником вторичного загрязнения прилегающих территорий, на первом этапе после аварии они сыграли существенную роль в сдерживании переноса радиоактивных веществ, в то время как открытые территории, из-за сильного ветрового подъема радиоактивной пыли, действительно стали причиной вторичного загрязнения окружающих природных сред [41].

Другим барьером на пути вертикальной миграции радионуклидов из атмосферы являлась произрастающая под пологом леса травянистая растительность, задерживающая способность которой зависит от проективного покрытия, величины биомассы, строения листьев и т.д. Максимальное накопление радионуклидов

характерно для мхов и лишайников, минимальное – для высших цветковых растений. В отличие от древесного яруса, где период аэрального поступления радиоактивных элементов достаточно короткий

(6-11 дней в условиях чернобыльской аварии), травяно-кустарничковый полог находится под влиянием этого процесса в течение 2-3 лет из-за вторичного загрязнения травянистых растений с деревьев [47]. Однако биомасса видов напочвенного покрова и площадь их проективного покрытия невелики, поэтому аккумулирующая роль растений данного яруса не столь значима по сравнению с древесными растениями.

Существует два пути поглощения радиоактивных элементов растениями – листовой и корнями. Поглощение листовой может происходить через устьица или кутикулу и изменяется в зависимости от морфологических особенностей листовой поверхности. Чем дольше загрязняющие вещества находятся на поверхности растения, тем выше вероятность их всасывания.

Через 2-3 года после аварии, когда процессы самоочищения в растительном ярусе лесных экосистем замедляются, основным источником поступления радионуклидов в растения становится почва. На почвах разных типов коэффициент перехода радионуклидов в растения и грибы может варьировать от сотых долей (на автоморфных почвах) до сотен единиц (на гидроморфных торфяных).

Следует подчеркнуть, что аккумуляция радиоактивных элементов разными видами организмов сильно отличается. Так, наибольшая концентрация  $^{137}\text{Cs}$  отмечается в грибах, мхах, лишайниках, затем в травянистой и кустарничковой растительности, наименьшая – в древесных породах. Мхи накапливают радионуклиды почти в 10 раз больше, чем травянистые виды растений, и в 2-3 раза больше лишайников [25]. То есть мохово-лишайниковый покров – один из основных барьеров на пути вертикальной и горизонтальной миграции радионуклидов в лесных экосистемах.

Среди различных видов травянистых растений условно можно выделить растения – концентраторы (накапливающие радионуклиды) и растения-дискриминаторы (не накапливающие радиоактивные элементы). К первым относятся представители семейства папоротниковых, в частности орляк обыкновенный (*Pteridium aquilinum*), и лилейных: ландыш майский (*Convallaria*

majalis); ко вторым – некоторые виды семейств зонтичных и лилейных: горичник горный (*Peucedanum orioselinum*) и купена лекарственная (*Polygonatum officinale*) [2, 3]. Особое положение занимают растения-гигрофиты, которые накапливают в сотни раз больше радионуклидов, чем виды-концентраторы на автоморфных почвах.

Особую радиологическую роль играют грибы, так как являются пищей для животных и человека. На всех этапах радиоактивного загрязнения лесов в грибах накапливалось  $^{137}\text{Cs}$  в 100-1000 раз больше, чем в других компонентах лесного ценоза. Максимальные уровни накопления характерны для гриба польского (*Xerocomus badius*), свинушки тонкой (*Paxillus involutus*), и горькушки (*Lactarius rufus*). После аварии их широко использовали в качестве биоиндикаторов загрязнения. Однако спустя 15 лет после выпадений только польский гриб в полной мере сохранил свои биоиндикаторные свойства. В настоящее время в число таких индикаторов включен желчный гриб (*Tylophilus felleus*). В то же время, на протяжении всего поставарийного периода в значительно меньшей степени загрязнены опенок (*Armillariella mellea*), лисичка настоящая (*Cantharellus cibarius*) и рядовка серая (*Tricholoma postentosum*) [25].

Для оценки поступления радиоактивных элементов в растения используют различные показатели, в частности *коэффициент накопления (КН)*, равный отношению содержания радионуклида в единице массы растения и почвы соответственно (Бк/кг массы растения и Бк/кг почвы) и *коэффициент перехода ( $K_n$ )*, равный отношению удельной активности растений (Бк/кг) к плотности загрязнения почвы (кБк/м<sup>2</sup>).

Для радиоактивных цезия и стронция используется другой подход, основанный на сходстве экологического поведения цезия и калия, а также стронция и кальция. Гипотеза основана на том, что минеральный состав растения довольно постоянен и содержание цезия и стронция в растении можно определить исходя из соотношения содержаний цезия и калия, а также стронция и кальция.

Отношение активности  $^{90}\text{Sr}$  (нКи/кг) к содержанию кальция (г/кг) получило название *стронциевой единицы (СЕ)*, а активности  $^{137}\text{Cs}$  к содержанию калия – *цезиевой единицы (ЦЕ)*. Частное от деления значения СЕ в данной пробе на значение СЕ в предшествующем звене биологической системы называют *коэффициен-*

том дискриминации (КД) стронция по отношению к кальцию. Аналогично рассчитывают КД цезия по отношению к калию. Однако цезиевыми единицами перестали пользоваться, когда выяснилось, что в процессе перехода по некоторым звеньям биосферы  $^{137}\text{Cs}$  не испытывает дискриминации и в обмене далеко не всегда сходен с калием и вообще связан с ним меньше, чем  $^{90}\text{Sr}$  с кальцием.

Ведущими факторами, от которых зависит величина перехода радионуклидов из почвы в растения, являются физико-химические свойства радионуклидов и почв, а также биологические особенности растений. При одинаковых почвенно-климатических условиях отдельные виды сельскохозяйственных растений могут различаться по содержанию радионуклидов в хозяйственно-ценной части урожая в десятки раз (зерновые, бобовые, корни и клубнеплоды). На поступление радионуклидов оказывают влияние характер распределения в почве корневой системы, продуктивность, продолжительность вегетационного периода и другие биологические особенности растений. В распределении радиоактивных элементов по органам растений наблюдается следующая закономерность: радиоактивные изотопы в основном концентрируются в вегетативных органах растений (листьях и стеблях) и в меньших количествах в репродуктивных органах (зерне, клубнях, корнеплодах и т.д.).

Стронций ( $^{90}\text{Sr}$ ), как более биологически подвижный, по сравнению с цезием ( $^{137}\text{Cs}$ ), радионуклид, накапливается в растениях в значительно больших количествах. При этом накопление  $^{137}\text{Cs}$  в органах растений разных биологических групп существенно различается. Так в зерне пшеницы его 10-15%, в зерне гороха до 30% от общего содержания радионуклида в надземной части растений. По степени накопления  $^{137}\text{Cs}$  в хозяйственно-ценной части урожая культуры можно расположить в следующий убывающий ряд: горох – кукуруза – томаты – корнеплоды – фасоль – картофель.

Поступление  $^{137}\text{Cs}$  в растения в значительной степени зависит от содержания калия в почвенном растворе. Например, с увеличением количества калия в почве содержание радиоцезия на единицу веса томатов снижается в 3-4 раза. С возрастом отдельных органов и частей растения изменяется и накопление радионуклида на единицу веса, в более молодых органах цезия концентрируется больше, чем в старых.

На процесс поглощения радионуклидов корнями растений большое влияние оказывают кислотность почвы, способность к катионному обмену, содержание и состав органического вещества и глинистых минералов. На почвах кислых, малогумусных, с низкой суммой обменных оснований и емкостью катионного обмена коэффициенты накопления радионуклидов растениями значительно выше, чем на почвах слабокислых и нейтральных, богатых гумусом, кальцием и калием [31]. Кроме того, поступление радионуклидов в растения определяется также фактором времени – «свежие» радионуклиды в первый период пребывания в почве могут быть более доступны для усвоения растениями, чем в более поздние сроки, когда произошло их «старение».

Барьерные свойства почв по отношению к различным изотопам неодинаковы. Наиболее интенсивно сорбируется  $^{137}\text{Cs}$ , причем в почвах практически всех типов, за исключением торфянистых.  $^{90}\text{Sr}$  удерживается почвой в меньшей степени. Радионуклиды стронция в почвах занимают преимущественно обменные позиции, замещая обменный кальций. Наблюдается их накопление в железенных горизонтах почв, а также увеличение доли необменных форм  $^{90}\text{Sr}$  в горизонтах с высоким содержанием железа и марганца. Для  $^{144}\text{Ce}$  ионнообменный механизм поглощения почвой не является основным. Он значительно менее подвижен в почвах, чем стронций. Поглощение и удержание почвой изотопов рутения зависит от той формы, в которой он поступает (анионной, катионной или нейтральной). Рутений, имеющий большое сродство к железу, может прочно удерживаться на гидроксидных железомарганцевых пленках-гелях на поверхности минеральных зерен. Плутоний в почвах преимущественно слабо подвижен. Даже когда плутоний поступает в почву в форме растворимых соединений, его поведение определяется в основном гидролизом. Почти весь растворимый и способный к миграции Pu был найден в почвах в форме  $\text{Pu}(\text{OH})_n$ .

По данным Ф.И. Павлоцкой [24], для одной и той же почвы при одинаковых условиях интенсивность поглощения радионуклидов, как правило, увеличивается в ряду:  $^{106}\text{Ru} < ^{90}\text{Sr} < ^{144}\text{Ce} < ^{137}\text{Cs}$ , а прочность связи – в ряду:  $^{90}\text{Sr} < ^{106}\text{Ru} < ^{95}\text{Zr} < ^{144}\text{Ce} < ^{137}\text{Cs}$ . Наименее подвижными являются радионуклиды цезия.

Таким образом, миграция радионуклидов в почвах включает в себя процессы, приводящие к перемещению радионуклидов или

распределению между различными фазами и состояниями и вызывающие перераспределение радиоактивных элементов по почвенному профилю в горизонтальном и вертикальном направлении. Радионуклиды, входящие в состав первоначально осажденных частиц, будучи необратимо сорбированными почвенными частицами или находясь в ионнообменных позициях в этих частицах, подвержены процессам, сопряженным с миграцией самих этих частиц. Те же радионуклиды, которые находятся в почвенном растворе или входят в состав подвижных органических комплексов, подвержены процессам, сопряженным с движением растворов.



### 2.6.3. Накопление и закономерности распределения в водных экосистемах

Водная среда представлена двумя фазами: собственно водной и твердой. Последняя в поверхностных водах включает осадки и взвешенные в воде частицы, в грунтовых водах – породы водоносных горизонтов. Поступление радионуклидов в твердом и жидком состоянии в водную среду может происходить непосредственно или опосредованно. Механизмы непосредственного поступления – это атмосферные выпадения на поверхность воды, жидкие стоки и выделение из сбрасываемых твердых отходов. Опосредованные пути поступления из вторичных источников (ремобилизация из загрязненных почв, донных осадков и др.) часто играют важную роль в процессах загрязнения водных экосистем радионуклидами.

После поступления в водную среду в виде различных соединений и форм радионуклиды перераспределяются между твердой и жидкой фазами, а также между водой и живыми организмами в соответствии со своими химическими свойствами, присутствием и концентрацией элементов-носителей, физико-химическими условиями водной среды и т.д. В данном перераспределении задействовано множество различных процессов, в частности сорбция-десорбция, осаждение-растворение, коагуляция-диспергирование коллоидов, окислительно-восстановительные реакции, деятельность микроорганизмов, потребление и выделение биотой и др. Живые организмы, объединяемые понятием «водная биота», могут участвовать в геохимическом цикле радионуклидов и играть значительную роль в их миграции.

Для оценки и моделирования процессов перераспределения радионуклидов в водной среде используют *коэффициент накопления* живыми организмами ( $K_H$ ) и *коэффициент распределения между твердой и жидкой фазами* ( $K_d$ ). Коэффициент распределения определяется как отношение концентрации радионуклидов в твердой фазе (Бк/г сухой массы) и их концентрации в жидкой фазе (Бк/мл). Наибольшие различия коэффициента распределения наблюдаются между морской и пресной водой. Для большинства радионуклидов величина  $K_d$  в морской среде ниже, чем в пресной [50]:

Элементы	Пресная вода	Морская вода
Йод	$3 \cdot 10^2$	10
Натрий	$10^2$	10
Рутений	$10^2$	$5 \cdot 10^3$
Стронций	$10^3$	$10^2$
Цезий	$10^5$	$10^3$
Плутоний	$10^5$	$5 \cdot 10^4$
Лантаноиды	$5 \cdot 10^6$	$5 \cdot 10^5$

Распределение радионуклидов в значительной степени обусловлено соотношением твердой и жидкой фаз. При высокой концентрации взвеси большая доля радионуклидов связана с твердой фазой, даже для элементов с низкими значениями  $K_d$ ; при низкой концентрации взвеси наблюдается обратная зависимость.

Радионуклиды находятся в водах в различных формах и состояниях, однако, как правило, основная их часть переносится реками в составе взвесей. В истинно растворенном состоянии могут присутствовать радионуклиды стронция в форме ионов  $\text{Sr}^{2+}$ , гидратированные ионы  $\text{Cs}^{2+}$ , технеций в форме аниона  $\text{TcO}_4^-$ . В небольшой доле от общего количества в растворе находится рутений в форме анионов  $\text{RuO}_4^{2-}$  и комплексные катионы окисленной формы плутония  $\text{PuO}_2^+$ . Основная часть плутония находится в составе взвеси.

Формы нахождения радионуклидов в донных осадках в значительной степени определяются химическими свойствами элементов. Наиболее прочно связан с глинистой фракцией осадков цезий, который сначала фиксируется поверхностью частиц в результате адсорбции, а затем проникает внутрь, замещая калий в структуре глинистых минералов. Изотопы плутония и рутения связаны преимущественно с гидроксидными железомарганцевыми пленками на минеральных зернах. Поведение радионуклидов с переменными степенями окисления зависит от окислительно-восстановительных условий на границе «вода–осадок».

При оценке миграционных процессов радионуклидов в морской воде выделяют три группы радиоактивных элементов [10]:

- 1) легко растворимые в воде ( $^3\text{H}$ ,  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$ , технеций);
- 2) эффективно сорбирующиеся на взвеси (редкоземельные элементы,  $^{91}\text{Y}$ ,  $^{95}\text{Zr}$ ,  $^{95}\text{Nb}$ ,  $^{106}\text{Ru}$ , частично  $\text{Pu}$  и другие индуцированные радионуклиды;
- 3) биологически активные радионуклиды ( $^{54}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Co}$ ,  $^{55}\text{Fe}$ ,  $^{63}\text{Ni}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{65}\text{Zn}$ , а также плутоний).

Миграция элементов первой группы контролируется циркуляцией водных масс и их перемешиванием, второй группы – преимущественно седиментационными процессами, третьей группы – поведением живых организмов и трансформацией биомассы.

Поведение  $^{90}\text{Sr}$  и  $^{137}\text{Cs}$  обусловлено геохимией их изотопных носителей: Sr, Ca (для  $^{90}\text{Sr}$ ) и K (для  $^{137}\text{Cs}$ ). Большая часть содержится в хорошо перемешиваемом слое морской воды и лишь около 1% в настоящее время перешло в донные отложения. В прибрежных зонах концентрация  $^{90}\text{Sr}$  в несколько раз выше за счет смыва с суши. Одновременно с рассеиванием в морской воде происходит разбавление радионуклидов. Так,  $^{90}\text{Sr}$  в какой-то мере разбавляется стабильным изотопом, однако основной эффект разбавления достигается путем разбавления стабильным кальцием, концентрация которого в морской воде значительно выше, чем стронция [46]. Коэффициент накопления  $^{90}\text{Sr}$  морскими организмами составляет для водорослей 100, для крабов и омаров – 10, для рыб – 1. Основная часть  $^{137}\text{Cs}$  также сосредоточена в поверхностных водах и уменьшается с глубиной примерно в 30 раз. Период полувыведения  $^{137}\text{Cs}$  из поверхностного слоя около 17 лет [39]. До 36% плутония находится в донных осадках. Коэффициент его накопления водорослями, планктоном и ракообразными колеблется от 1000 до 3000, рыбами – от 1 до 10.

Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что накопление радионуклидов биотой пресноводных экосистем гораздо выше, чем морскими организмами. Так, характерные значения коэффициента накопления  $^{137}\text{Cs}$  в озерной рыбе относительно воды составляют  $10^3$ - $10^4$ . Однако пригодность использования КН для рыбы после чернобыльской аварии вызывает сомнение, так как поступление радионуклидов в тело рыбы происходит не только непосредственно из воды, но и через разнообразные пищевые цепи. Более достоверна связь концентрации радиоцезия в озерной рыбе с его содержанием в донных отложениях. Так, по данным И.Н. Рябова [34], в водоемах, загрязненных радионуклидами, наибольшему риску при хроническом облучении биоценоза подвергаются виды, которые в течение всех периодов своего онтогенеза максимально контактируют с донными отложениями и питаются бентосом.

С точки зрения накопленных человеком при употреблении рыбы доз стронций менее важен, чем цезий, поскольку стронций концентрируется в костях. Большинство употребляемых в пищу

пресноводных рыб относится к видам, у которых основная часть костей удаляется. Как правило, в пищу попадает не более 10% костей, что обуславливает в большинстве случаев небольшой вклад радиостронция в дозу облучения населения.

Концентрация  $^{137}\text{Cs}$  в рыбе, помимо других факторов, в значительной степени обусловлена характером питания, который различается у разных видов, а также меняется в зависимости от возраста и размера рыб даже одного и того же вида [28].

## 2.7. Источники загрязнения природных сред естественными и искусственными радионуклидами

### 2.7.1. Загрязнение естественными радионуклидами

К источникам загрязнения окружающей среды естественными радионуклидами можно отнести месторождения горных пород, содержащих радиоактивные элементы, природные воды с повышенным содержанием радона и радия, а также промышленные предприятия по добыче и переработке полезных ископаемых, содержащих радионуклиды, включая нефте- и газодобычу, работающие на углях и горючих сланцах ТЭЦ и ГРЭС.

Месторождения твердых полезных ископаемых по степени радиационной опасности подразделяют на четыре категории или класса:

Категория (класс)	Удельная эффективная активность, Бк/кг	Мощность экспозиционной дозы (МЭД), мкР/ч
1. Безопасные	<100	<10
2. Потенциально опасные	101-1100	10,1-115
3. Опасные	1101-3500	116-350
4. Особо опасные	>3500	>350

В качестве примера в табл. 2.8 и 2.9 приведена классификация по классам радиационной опасности месторождений полезных ископаемых Иркутской области (цит. по [45]) и восточной части Балтийского щита (Карело-Кольского региона) (цит. по [22]).

Следует отметить, что в районах добычи и переработки радиоактивного минерального сырья загрязнение природной среды радионуклидами происходит в основном вследствие ветрового переноса с поверхностей отвалов, вентиляционных выбросов, водной миграции из отвалов и хвостохранилищ, а также со сточными техническими водами.

**Классификация полезных ископаемых Иркутской области  
по уровню радиационной безопасности (ГП «Сосновгеология»)**

Рудный район, бассейн, провинция	Группа или вид полезного иско- паемого	Концентрация естественных радионуклидов (ЕРН), 10 <sup>-4</sup> %		Мощность экспозици- онной дозы (МЭД), мкР/ч	Класс радиа- ционной опас- ности
		<i>U</i>	<i>Th</i>		
1	2	3	4	5	6
Иркутский и Канско-Ачинский бассейн	Каменные и бурые угли	3-2000	6-50	15-1000	2-4
Тунгусский бассейн	Каменные угли	—	—	8-15	1-2
Восточно-Сибирская нефтегазоносная провинция	Нефть, природ- ный газ	—	—	—	3-4 по радону
Ангаро-Илимский железнорудный район	Железо	1-3	2-5	5-10	1
Восточно-Саянский район	Железо	3-6	10-30	10-40	2
Мамско-Бодайбинский и Восточно-Саянский районы	Золото россып- ное	2-10	2-30	15-300	2-3
Восточно-Саянский район	Редко-металль- ные месторожде- ния	3-200	4-1000	20-500	2-4
Ангаро-Ленский соленосный бассейн	Соль	< 1	< 1	—	1-2 по радону
Мамско-Бодайбинский район	Мусковит	3-1000	10-1000	15-1000	2-4
Восточно-Саянский район	Тальк (Онотское месторождение)	2-1000	3-10	8-1000	1-4
Восточно-Саянский район	Мажнезит (Са- винское место- рождение)	2-100	3-10	10-300	2-3
Западно-Прибайкальский район	Фосфориты (Сарминское месторождение)	3-500	3-5	15-586	2-4
Средне-Приангарский и Ангаро-Ленский районы	Цеолиты				
	1. Ушаковское месторождение	—	—	35-50	2
Восточно-Саянский район	2. Бадарминское месторождение	—	—	5-23	1-2
	Графит	2-6	5-15	15-40	2

1	2	3	4	5	6
1. Восточно-Саянский, Мамско-Бодайбинский и Западно-Прибайкальский районы	Ювелирные и поделочные камни	3-1000	5-20	15-500	2-4
2. Сибирская платформа		1-3	2-10	5-10	1
1. Восточно-Саянский, Мамско-Бодайбинский и Западно-Прибайкальский районы. Предсаянье и Предбайкалье	Строительные материалы	2-5000	5-2000	15-5000	2-4
2. Сибирская платформа за искл. краевых предгорных частей		1-3	2-10	5-10	1

Таблица 2.9

**Радиогеохимические характеристики месторождений  
восточной части Балтийского щита**

Рудная формация	Геохимическая ассоциация	Класс опасности
Сульфидная медно-никелевая в базитах и гипербазитах	Ni-Cu-Co	4
Железотитановая в габброидах	Fe-Ti	4
Меднорудная в диабазах	Cu	4
Серно-колчеданная с медью в кератофирспилитах	Fe-S-Cu-Au	4
Кобальт-меднорудная в песчаниках и сланцах	Co-Cu-Au	4
Железотитановая в габбро-апортозитах	Fe-Ti	4
Железородная в кварцитах	Fe-магнетитовая	4
Железородная в кварцитах	Fe-геммагнетитовая	3
Серебро-свинцовая в барий-кальцитовых жилах	Pb-Zn-Ag	3
Бериллий-оловянная в скарнах и апоскарновых метасоматитах	Be-Sn-Zn-Fe	3
Золотосульфидная в кварцевых жилах и зонах раскварцевания	Au-Cu-As-Fe	3

Рудная формация	Геохимическая ассоциация	Класс опасности
Молибденитовая в кварцевых жилах и грейзенах	Mo-Ce-Y	3
Керамических пегматитов	Nb-Y-Be	3
Железотитановая в габброидах	Fe-Ti-P-Nb-Zr	3
Глиноземистая в сланцах	Кианитово-силиманитовая	3
Тантал-церий-глинозем-фосфорная в нефелиновых сиенитах	Ta-Ce-Zr-Mo	2
Ниобий-фосфор железорудная и флогопитовая в щелочно-ультраосновных породах и карбонатитах	Nb-Ti-Zr-Ce	2
Литий-цезиевая и тантал-бериллиевая в пегматитах и метасоматитах	Li-Cs-Ta-Nb-Be-Ce-Y	2
Золоторудная в кварцевых конгломератах	Au-U	2
Мусковитовых и керамических пегматитов	Nb-Be-Th-U	1
Ванадиево-урановая с медью, молибденом и благородными металлами	V-U-Cu-Mo-Au-Pt-Pd-Ag	1

**Добыча нефти и газа.** Значительная часть мировых запасов нефти приурочена к богатым органическим веществом глинистым сланцам, включающим урансодержащие фосфаты. Концентрация урана в сланцах может достигать 1000 г/т и более. Залегающие ниже пористые песчаники содержат рассолы, в которых в течение длительного времени растворяются радий-226 и его дочерние продукты, возникающие при распаде урана в сланцах. Затем эти продукты поступают в вышележащие нефтяные и газовые залежи (табл. 2.10).

Таблица 2.10

**Радиоактивность и добыча некоторых природных газов, содержащих радон [28]**

Источник газа	<sup>222</sup> Rn, Бк/м <sup>3</sup>		Добыча газа, 10 <sup>9</sup> м <sup>3</sup> /год	Высвобождаемая радиоактивность, Ки/год
	Пределы содержания	Среднее		
Северное море: английский сектор, норвежско-датский	30-40 40-1700	35 74	45 88	43 241
Германия	100-4000	200	54	270
США	185-54000	1300	473	16600
Канада	150-20000	8700	98	23000
Нигерия	40-60	67	3	5
Индонезия	55-92	—	—	—

В результате сброса пластовых вод, содержащих изотопы радия в количествах, в 100-1000 раз превышающих фоновые значения, на поля испарения и фильтрации происходит загрязнение почвенного покрова и других компонентов экосистем.

**Сжигание угля.** Все угли содержат радионуклиды урановых и ториевого рядов распада, причем как урановые, так и ториевый ряды более близки к равновесию, чем в нефтяных и газовых месторождениях. Равновесие, достигнутое в углях, разрушается при сжигании, потому что химические элементы могут перераспределяться в соответствии с их летучестью в частицах золы разных размеров. Радионуклиды, обнаруженные в углях:  $^{238}\text{U}$ ,  $^{234}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$ ,  $^{230}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ra}$ ,  $^{228}\text{Th}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{214}\text{Pb}$ ,  $^{214}\text{Bi}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{210}\text{Pb}$ ,  $^{210}\text{Po}$ ,  $^{208}\text{Tl}$  и  $^{40}\text{K}$ .

В табл. 2.11 представлены данные по радиоактивности разнообразных углей [49; 52]. По данным Всероссийского теплотехнического института, в некоторых пробах золы березовского угля Канско-Ачинского месторождения отмечена весьма высокая радиоактивность, превышающая 460 Бк/кг. Угли Кузбасса имеют, как правило, небольшие концентрации урана при относительно высоких концентрациях тория. Однако на отдельных предприятиях Кузнецкого угольного бассейна содержание урана в добываемом угле составляет более 100 г/т.

Таблица 2.11

**Концентрация радионуклидов в углях и золе**

Изотоп	Концентрация, Бк/кг		
	Уголь	Шлак	Летучая зола
$^{238}\text{U}$	9-31	56-185	70-370
$^{234}\text{U}$	19	92	160
$^{232}\text{Th}$	9-19	59	81-174
$^{228}\text{Ra}$	6-20	18-78	63-130
$^{228}\text{Th}$	1-20	56-81	15-130
$^{226}\text{Ra}$	7-25	20-166	85-281
$^{210}\text{Pb}$	10-26	21-185	52-1813
$^{210}\text{Po}$	41	13-185	196-466
$^{40}\text{K}$	26-130	230-962	233-740

Исследования территорий, прилегающих к угольным электростанциям, показывают, что загрязнение природной среды радионуклидами происходит при сжигании углей на ТЭЦ. В табл. 2.12 приведены уровни содержания ряда радионуклидов в углях и про-



дуктах их сжигания в некоторых регионах России, а в табл. 2.13 – радиоактивность золы в различных странах мира (цит. по [22]).

Загрязнение окружающей среды радионуклидами при сжигании углей происходит главным образом в результате выбросов ТЭЦ, а также в процессе рекультивации золоотвалов.

Таблица 2.12

**Содержание естественных радионуклидов в углях  
и продуктах их сжигания**

Предприятие	Материал	Содержание, Бк/кг			
		<sup>238</sup> U	<sup>226</sup> Ra·10 <sup>-6</sup>	<sup>232</sup> Th	<sup>40</sup> K·10 <sup>-1</sup>
Забайкалье					
Гусиноозерская ГРЭС	Уголь	1,66	-	6,61	1,01
	Шлак	3,86	5,11	13,42	18,08
	Летучая зола	14,95	1,32	34,40	15,16
Иркутский бассейн					
Иркутская ТЭЦ-12	Уголь	6,85	4,49	6,88	2,54
	Шлак	19,45	10,13	65,51	13,69
	Летучая зола	26,34	9,03	75,42	-
Кузнецкий бассейн					
Кузнецкая ТЭЦ	Уголь	2,03	0,69	7,24	8,17
	Шлак	10,04	4,99	13,31	7,96
	Летучая зола	11,15	3,30	21,39	14,26
Печорский бассейн					
Воркутинская ТЭЦ	Уголь	3,56	1,21	6,50	5,80
	Шлак	7,88	2,69	14,51	27,79
	Летучая зола	7,99	2,73	18,10	29,53

Таблица 2.13

**Радиоактивность золы уносов ТЭЦ из разных стран мира (Бк/кг)**

Страна	Ряд урана		Ряд тория	
	Среднее	Диапазон	Среднее	Диапазон
Германия	119	93-137	121	96-155
Великобритания	89	72-105	68	3-94
Австралия	90	7-160	150	7-290
Польша	350	-	150	-
Италия	170	130-210	140	100-190
Дания	160	120-210	120	66-190
Швеция	-	150-200	-	150-200
Бельгия	181	112-316	150	88-277
Испания	91	80-106	89	77-104
Чехия	129	35-190	90	62-142

Таблица 2.14

**Естественная радиоактивность  
строительных материалов, Бк/кг [14]**

Строительный материал	Страна	Элемент		
		<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>40</sup> K
Строительный камень				
Гранит	Великобритания	89	81	111
	Германия	100	80	1299
Базальт	Германия	33	37	444
Мрамор	Германия	18	18	37
	Венгрия	18	11	111
Туф, пемза	Германия	111	126	1073
Заполнители бетона				
Песок, гравий	Германия	15	18	241
	Финляндия	37	43	1054
	Швеция	48	73	818
	Великобритания	4	7	33
	США	26	18	370
Керамзит	Венгрия	41	63	630
Вязущие материалы				
Цемент	США	18	11	111
	Великобритания	22	18	155
	Норвегия	30	18	241
	Венгрия	26	18	149
	Финляндия	44	26	241
Гипс	Великобритания	22	7	141
	Норвегия	11	3	11
	Германия	18	10	96
	Финляндия	7	2	25
Бетон				
	Великобритания	59	26	370
	США	26	18	296
	Норвегия	28	36	651
	Венгрия	11	15	185
	Финляндия	49	36	370
	Германия	35	32	344
Кирпич				
Силикатный кирпич	Великобритания	15	4	333
	Германия	22	22	220
Красный кирпич	Венгрия	44	52	592

Таблица 2.15

**Естественная радиоактивность строительных материалов,  
изготовленных из отходов производства, Бк/кг [15]**

Материал	Элемент		
	<sup>232</sup> Th	<sup>226</sup> Ra	<sup>40</sup> K
Шлакопортланд цемент	18,1-30,3	51,4-121,7	118-215
Шлакобетон	6,3	36,6	85
Зола ТЭС	30-114	10-140	100-531
Шлак	6-90	18-215	15-210

Таблица 2.16

**Естественная радиоактивность фосфорных удобрений, Бк/кг**

Удобрение	Страна	Элемент		
		<sup>226</sup> Ra	<sup>232</sup> Th	<sup>40</sup> K
Суперфосфаты	Россия	790	20	2
	Германия	110	44	120
	США	910	25	180
Тройной суперфосфат	Германия	780	48	-
	США	380	115	5900
Фосфорно-калиевые	Германия	310	30	41
Азотно-фосфорные	Германия	100	48	-
Фосфат аммония	Россия	850	10	-
Азотно-фосфорно-калиевые	Россия	210	15	5900

Антропогенному изменению радиационного фона способствует также использование для целей строительства различных материалов, в том числе отходов черной и цветной металлургии, энергетики, химической промышленности, а также применение удобрений, получаемых из природного минерального сырья (табл. 2.14-2.16). Вклад указанных источников в дозу облучения населения, как правило, не превышает 3-5%, однако в районах их широкого применения необходим постоянный контроль за уровнем радиационного фона.

### **2.7.2. Загрязнение искусственными радионуклидами**

Вклад естественных и искусственных источников радиоактивности в облучение населения распределяется в общем виде следующим образом: 70% – естественные источники, 29% – медицинские источники и 1% – искусственные источники [35]. Однако, несмотря на тот факт, что максимальное радиационное воздей-

ствие на человека обусловлено естественными радионуклидами, именно техногенное воздействие представляет наибольшую опасность для населения, так как, как правило, сконцентрировано во времени и пространстве в густонаселенных районах.

Основными источниками загрязнения окружающей среды искусственными радионуклидами являются деятельность предприятий ядерно-топливного цикла, ядерные испытания, радиационные аварии. Наиболее крупные очаги загрязнения формируются при ядерных испытаниях и авариях на АЭС.

*Ядерный топливный цикл.* Ядерный топливный цикл включает добычу и измельчение руд, обогащение ядерного топлива, изготовление тепловыделяющих элементов, реакторы, выдержку отработанного топлива, его переработку на радиохимических заводах и захоронение отходов.

При добыче урана главный излучатель – радон-222. Масштабы его выделения составляют около 1 ГБк на тонну руды с содержанием 1% оксида урана  $U_3O_8$ . Мировая добыча урановых руд составляет примерно 40 тыс. т в год. Эмиссии аэрозолей при переработке 2 тыс. т урановой руды дает около 1 ГБк радиоактивности за счет  $^{238}U$ ,  $^{230}Th$ ,  $^{226}Ra$  и  $^{210}Pb$ . Однако выброс  $^{222}Rn$  превышает этот уровень в несколько тысяч раз.

Ядерные реакторы – главные источники радиоактивных веществ в ядерном топливном цикле, так как являются их мощными производителями. Каждый акт деления дает два радиоактивных изотопа – осколка, каждый из которых подвергается радиоактивному распаду, превращаясь на конечном этапе в стабильный изотоп. При этом возникают сотни радиоактивных изотопов ( $^{89}Sr$ ,  $^{90}Sr$ ,  $^{91}Y$ ,  $^{95}Zn$ ,  $^{95}Nb$ ,  $^{103}Ru$ ,  $^{106}Ru$ ,  $^{115}Cd$ ,  $^{125}Te$ ,  $^{127}Sb$ ,  $^{131}I$ ,  $^{131}Xe$ ,  $^{132}Xe$ ,  $^{132}Te$ ,  $^{132}I$ ,  $^{133}I$ ,  $^{133}Xe$ ,  $^{136}Cs$ ,  $^{137}Cs$ ,  $^{140}Ba$ ,  $^{140}La$ ,  $^{141}Ce$ ,  $^{144}Ce$ ,  $^{147}Pm$  и т.д.). При этом интенсивные нейтронные потоки внутри реактора производят радиоактивные превращения элементов при захвате нейтронов, давая дополнительные радиоизотопы.

Наибольшее количество произведенных долгоживущих радионуклидов находится в хранилищах отработанного топлива, на радиохимических заводах, ведущих его переработку, и в хранилищах высокоактивных отходов.

*Ядерные испытания.* Ядерные испытания приводят к образованию радиоактивных веществ в результате процессов деления, синтеза и нейтронной активации. В современных устройствах типа «деление-синтез-деление» ядерный запал может содержать либо

высокообогащенный уран, либо плутоний. Ядерный запал посредством процессов ядерного деления инициирует вторую стадию – реакции синтеза; быстрые нейтроны, порождаемые в процессах ядерного синтеза, инициируют третью стадию – деление. В третьей стадии деления, как правило, используется обедненный уран ( $^{238}\text{U}$ ). Основная часть радиоактивных веществ возникает при ядерном делении.

Нейтроны, образующиеся при делении и синтезе, могут вызывать ядерные реакции, которые, в свою очередь, порождают радиоактивные изотопы: например, реакция с атмосферным азотом с образованием  $^{14}\text{C}$ .

При наземных и приземных взрывах освобождающиеся нейтроны могут индуцировать радиоактивность на земле, воде и конструкциях вблизи места взрыва. Наиболее распространенные изотопы, образующиеся при этом, – это  $^{28}\text{Al}$ ,  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{24}\text{Na}$ .

Кроме того, при ядерных взрывах происходит распыление значительных количеств неразделившихся урана и плутония, что приводит к увеличению поступления радиоактивных изотопов в природную среду.

Таким образом, источники радиоактивности при ядерных взрывах можно классифицировать следующим образом:

- осколки ядерного деления (наиболее важные изотопы с массовыми числами от 70 до 160);
- продукты реакций синтеза (в основном тритий);
- нейтронная активация (в зависимости от места взрыва и материала оболочки бомбы; основной изотоп углерод-14);
- делящиеся материалы (плутоний-239).

Таблица 2.17

**Выбросы радиоактивных изотопов при ядерных взрывах  
и авариях на ядерных реакторах**

Нуклид	Выброс радиоактивности, ГБк*			
	Хиросима	Ядерные испытания	Чернобыль	Уиндскейл (Великобритания)
$^{137}\text{Cs}$	0,1	1500	89	0,044
$^{134}\text{Cs}$	-	-	48	0,0011
$^{90}\text{Sr}$	0,085	1300	7,4	0,00022
$^{133}\text{Xe}$	140	2100000	4400	14
$^{131}\text{I}$	52	780000	1300	0,59

*Примечание:* приведена радиоактивность, пересчитанная на третий день после аварии или взрыва; \* ГБк – гигабеккерель, равный  $10^{15}$  распадов в секунду.

Сравнение выбросов ряда изотопов при ядерных взрывах и авариях приведено в табл. 2.17 [51].

*Радиационные аварии.* Особую опасность для здоровья и жизни человека, а также для функциональной целостности природных экосистем представляют радиационные аварии.

В соответствии с Федеральным законом о радиационной безопасности населения (№3 ФЗ от 9 января 1996 г.) [42] *радиационная авария* – это потеря управления источником ионизирующего излучения, вызванная неисправностью оборудования, неправильными действиями персонала, стихийными бедствиями или иными причинами, которые могли привести или привели к незапланированному облучению людей или радиоактивному загрязнению окружающей среды, превышающему величины, регламентированные для контролируемых условий.

Вследствие аварий на ПО «Маяк» (Челябинская область, 1949-1956, 1957, 1967 гг.) значительному загрязнению радиоактивными веществами подверглась часть территории Уральского региона. Крупная технологическая авария 90-х гг. в России на Сибирском химическом комбинате (1993 г.) вызвала радиоактивное загрязнение прилегающей к комбинату части территории Томской области.

Наиболее серьезная авария в истории эксплуатации ядерных реакторов произошла в апреле 1986 г. на реакторе четвертого блока Чернобыльской АЭС, расположенной на территории Украины. Во время первоначальных взрывов в атмосферу был выброшен радиоактивный материал, состоявший из отработанного топлива, насыщенного инертными газами и летучими изотопами йода, теллура и цезия. К концу десятидневного периода после аварии, пока продолжались выбросы в атмосферу, в окружающую среду поступило  $2 \cdot 10^{18}$  Бк радиоактивного материала, представленного продуктами деления и трансурановыми продуктами активации, что составляло 3-4% активности, содержащейся в активной зоне реактора. Состав продуктов деления в выбросах был близок к их составу в топливе, отличаясь преобладанием в выбросах летучих изотопов. Помимо инертных газов в атмосферу было выброшено примерно 20% йода, находившегося в активной зоне ( $6,7 \cdot 10^{17}$  Бк), около 10% от суммы изотопов цезия ( $1,9 \cdot 10^{16}$  Бк  $^{134}\text{Cs}$  и  $3,7 \cdot 10^{16}$  Бк  $^{137}\text{Cs}$ ) и примерно 3% редкоземельных элементов и актиноидов.

Из той части содержимого активной зоны, которая попала в атмосферу, на месте осело 0,3-0,5%; 1,5-2% выпало в пределах 20 км, а остальное рассеялось за пределами 20 км [28]. Важная особенность распределения загрязнения – это его пятнистый характер, причем в разных странах радиоактивный материал часто концентрировался на небольших по площади территориях. Нередко обнаруживалась тесная связь такого распределения с количеством дождевых атмосферных осадков на пути прохождения радиоактивного облака.

В результате аварии произошло радиоактивное загрязнение территории Европы на площади около 200 тыс. км<sup>2</sup>. В Белоруссии, России и на Украине загрязнение почвы <sup>137</sup>Cs свыше 1 Ки/км<sup>2</sup> наблюдается на площади 140 тыс. км<sup>2</sup> (цит. по [19]). К наиболее загрязненным в результате аварии на ЧАЭС регионам Российской Федерации относятся территории четырех областей – Брянской, Калужской, Орловской и Тульской. Общая площадь загрязненных территорий с уровнями содержания <sup>137</sup>Cs более 1 Ки/км<sup>2</sup> составляет в России 57 000 км<sup>2</sup> (табл. 2.18). Уровни загрязнения от 15 до 40 Ки/км<sup>2</sup> и более имеются только в Брянской области; от 5 до 15 Ки/км<sup>2</sup> – в пяти областях (Брянской, Смоленской, Тульской, Тамбовской и Ульяновской) и трех республиках (Мордовии, Татарстане и Чувашии).

Таблица 2.18

**Площадь территорий, пострадавших от аварии на Чернобыльской АЭС, с повышенным уровнем загрязнения <sup>137</sup>Cs**

<i>Уровень радиационного загрязнения <sup>137</sup>Cs, Ки/км<sup>2</sup></i>	<i>Площадь загрязнения, км<sup>2</sup></i>
1-5	49509
5-15	5326
15-40	1900
>40	310

Наиболее высокие уровни загрязнения почвы <sup>137</sup>Cs наблюдались на западе Брянской области – на отдельных участках свыше 100 Ки/км<sup>2</sup>.

В настоящее время международными организациями разработана шкала оценки аварий и происшествий на АЭС и рекомендованы необходимые меры по обеспечению радиационной безопасности (табл. 2.19).

## Международная шкала аварий на АЭС

Уро- вень	Авария	Критерии	Пример
<i>Аварии (VII – IV уровни)</i>			
VII	Глобальная	Выброс в окружающую среду большей части радиоактивных продуктов, накопленных в активной зоне, в результате которого будут превышены дозовые пределы для запроектных аварий*. Возможны острые лучевые поражения. Длительное воздействие на здоровье населения, проживающего на большой территории, включающей более чем одну страну. Длительное воздействие на окружающую среду	Чернобыль, Украина, 1986 г.
VI	Тяжелая	Выброс в окружающую среду большого количества радиоактивных продуктов, накопленных в активной зоне, в результате которого дозовые пределы для проектных аварий* будут превышены, а для запроектных – нет. Для ослабления серьезного влияния на здоровье населения необходимо введение планов мероприятий по защите персонала и населения в случае аварий в зоне радиусом 25 км, включающих эвакуацию населения	Уиндскейл, Великобритания, 1957 г.
V	С риском для окружающей среды	Выброс в окружающую среду такого количества продуктов деления, который приводит к незначительному повышению дозовых пределов для проектных аварий** и радиационно эквивалентных выбросу порядка сотни ТБк <sup>131</sup> I. Разрушение большей части активной зоны, вызванное механическим воздействием или плавлением с превышением максимального проектного предела повреждения ТВЭЛов. В некоторых случаях требуется частичное введение планов мероприятий по защите персонала и населения	Три-Майл-Айленд, США, 1979 г.



		в случае аварий (местная йодная профилактика и/или частичная эвакуация) для уменьшения влияния облучения на здоровье населения	
--	--	--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--

Окончание табл. 2.19

Уровень	Авария	Критерии	Пример
IV	В пределах АЭС	Выброс радиоактивных продуктов в окружающую среду в количестве, превышающем значения для уровня III <sup>1</sup> , который привел к переоблучению части персонала, но в результате которого не будут превышены дозовые пределы для населения**. Однако требуется контроль за продуктами питания населения	Сант-Лаурент, Франция, 1980 г.
<b>III-0 – уровни тяжести происшествий</b>			

Примечания: <sup>1</sup> – III уровень – серьезное происшествие, при котором выброс в окружающую среду радиоактивных продуктов выше допустимого суточного, но не превышающий 5-кратного допустимого суточного выброса газообразных летучих радиоактивных продуктов и аэрозолей и/или 1/10 годового допустимого сброса со сбросными водами.

\* – под дозовым пределом для запроектных аварий понимают непревышение дозы внешнего облучения людей 0,1 Зв (10 бэр) за первый год после аварии и дозы внутреннего облучения щитовидной железы детей 0,3 Зв (30 бэр) за счет ингаляции на расстоянии 25 км от станции, что обеспечивается при непревышении аварийного выброса в атмосферу 30 тыс. Ки <sup>131</sup>I и 3 тыс. Ки <sup>137</sup>Cs.

\*\* – при проектных авариях доза на границе санитарно-защитной зоны и за ее пределами не должна превышать 0,1 Зв (10 бэр) на все тело за первый год аварии и 0,3 Зв (30 бэр) на щитовидную железу ребенка за счет ингаляции.

## 2.8. Радиационная обстановка на территории Российской Федерации

Загрязнение окружающей среды техногенными радионуклидами на территории России в настоящее время в основном обусловлено вторичным поступлением радионуклидов с загрязненных в предыдущие годы территорий и выбросами предприятий ядерного топливного цикла.

Наблюдения за радиоактивным загрязнением компонентов природной среды на территории России в настоящее время осуществляются радиометрической сетью Росгидромета. В табл. 2.20

представлены результаты мониторинга радиоактивного загрязнения атмосферы за 2007-2016 гг. на территории России [8].

Анализ всей совокупности экспериментальных данных показал, что в последние 10 лет радиационная обстановка на территории Российской Федерации была спокойной. В целом содержание техногенных радионуклидов в приземном слое атмосферы на территории Российской Федерации было на 6-7 порядков ниже значений допустимой среднегодовой объемной активности, установленных нормами радиационной безопасности НРБ-99/2009 для населения [23].

Таблица 2.20

**Радиоактивность приземного слоя атмосферы на территории России  
(по данным Росгидромета)**

Год	Объемная активность радионуклидов, среднегодовые данные по стране			
	$\Sigma\beta$ , $10^{-5}$ Бк/м <sup>3</sup>	$^{137}\text{Cs}$ , $10^{-7}$ Бк/м <sup>3</sup>	$^{90}\text{Sr}$ , $10^{-7}$ Бк/м <sup>3</sup>	$^{239+240}\text{Pu}$ (Обнинск), $10^{-9}$ Бк/м <sup>3</sup>
2007	15,1	2,8	0,90	5,4
2008	15,4	2,3	0,97	5,0
2009	17,9	2,4	0,95	9,9
2010	14,5	2,4	0,73	11
2011	14,9	54,8	0,83	6
2012	15,1	2,5	0,89	3
2013	17,4	2,6	0,88	24,9
2014	16,0	2,6	0,63	7,1
2015	13,9	2,4	0,85	27,0
2016	15,0	1,8	1,19	8,2

*Примечание:* ДОА<sub>нас.</sub> – допустимая объемная активность радионуклидов в воздухе для населения по НРБ-99/2009:  $^{137}\text{Cs}$  – 27 Бк/м<sup>3</sup>;  $^{90}\text{Sr}$  – 2,7 Бк/м<sup>3</sup>;  $^{239+240}\text{Pu}$  –  $2,5 \cdot 10^{-3}$  Бк/м<sup>3</sup>.

Вследствие вторичного ветрового подъема на загрязненных в результате Чернобыльской аварии территориях европейской части России (Брянск, Курск) до сих пор наблюдается повышенное содержание радионуклидов в воздухе. Основным дозообразующим радионуклидом на загрязненных территориях является  $^{137}\text{Cs}$ . В 2016 году его объемная активность в воздухе составила  $5,6 \cdot 10^{-7}$  Бк/м<sup>3</sup>.

Кроме того, повышенное содержание техногенных радионуклидов в приземном слое воздуха регулярно регистрируется и в районах, расположенных в 100-километровой зоне вокруг ПО

«Маяк» на Южном Урале. При этом регистрируемые значения объемной активности  $^{137}\text{Cs}$  на шесть-семь порядков ниже допустимого значения по НРБ-99/2009. Выпадения  $^{137}\text{Cs}$  в загрязненной зоне уменьшаются, однако до сих пор превышают фоновые уровни, характерные для незагрязненных зон.

Радиоактивное загрязнение рек и озер обусловлено главным образом смывом радионуклидов с поверхности загрязненной почвы, а морей – атмосферными выпадениями на акваторию и выносом радионуклидов с речной водой. Основной вклад в радиоактивность вод дает  $^{40}\text{K}$ , а из радионуклидов техногенного происхождения –  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ . При этом влияние смыва радиоактивных элементов с поверхности почвы существенно сказывается только в гидрологических системах, связанных с загрязненными в результате аварий зонами. Результаты мониторинга динамики радиоактивного загрязнения речных и морских вод России в течение 10 лет приведены в табл. 2.21.

Таблица 2.21

**Радиоактивное загрязнение речных и морских вод на территории России (по данным Росгидромета)**

Год	Объемная активность радионуклидов, среднегодовые данные по стране		
	Речная вода		Морская вода
	$^{90}\text{Sr}$ , мБк/л	$^3\text{H}$ , Бк/л	$^{90}\text{Sr}$ , мБк/л
2007	5,7	1,9-3,8	1,0-6,6
2008	6,0	2,1-3,3	1,1-6,1
2009	5,6	1,6-3,1	1,4-7,4
2010	4,3	1,6-2,9	0,9-5,0
2011	4,5	1,6-2,5	1,2-5,1
2012	5,0	1,3-3,4	1,1-5,4
2013	4,5	1,2-2,7	1,0-6,7
2014	5,0	1,2-2,4	1,2-8,9
2015	5,0	1,0-2,3	1,1-3,5
2016	5,2	1,1-2,2	1,5-6,1

Примечание: Допустимая объемная активность радионуклидов в питьевой воде для населения по НРБ-99/2009:  $^{90}\text{Sr}$  – 4,9 Бк/л;  $^3\text{H}$  – 7600 Бк/л.

Основная роль в радиоактивном загрязнении поверхностных вод на территории России принадлежит техногенному  $^{90}\text{Sr}$ , выносимому с загрязненных территорий. Содержание трития в речных водах хорошо согласуется с его содержанием в атмосферных осадках соответствующего региона.

Данные, полученные Т.Н. Лащеновой, И.П. Коненковой и Ю.Н. Зозуль [20, 46], указывают на достаточно низкие уровни содержания радионуклидов в поверхностных водах Московского региона – табл. 2.22. При этом активность радионуклидов на 2-3 порядка ниже установленных гигиенических нормативов для питьевой воды. Это характерно для большинства поверхностных вод Европейской части России, не подвергнувшейся радиоактивному загрязнению при аварии на Чернобыльской АЭС.

Таблица 2.22

**Радиационные параметры поверхностных вод  
Московского региона**

<i>Водный объект</i>	<i>Активность, Бк/л</i>			
	<b>Взвесь</b>			
	$^{137}\text{Cs}$	$^{40}\text{K}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{232}\text{Th}$
Волга	0,0007	0,009	0,0011	0,0006
Канал им. Москвы	0,0006	0,009	0,0011	0,0008
Москва-река (город)	0,0013	0,013	0,0009	0,0010
Москва-река (область)	0,0006	0,010	0,0008	0,0008
Ока	0,0007	0,011	0,0010	0,0009
<i>Среднее значение по региону</i>	0,0007	0,010	0,0010	0,0008
	<b>Раствор</b>			
	$^{137}\text{Cs}$	$^{90}\text{Sr}$	$^{226}\text{Ra}$	$^{228}\text{Ra}$
Волга	0,0002	0,0072	0,0023	0,0009
Канал им. Москвы	0,0004	0,0067	0,0039	0,0011
Москва-река (город)	0,0004	0,0044	0,0024	0,0005
Москва-река (область)	0,0003	0,0039	0,0016	0,0005
Ока	0,0003	0,0057	0,0020	0,0010
<i>Среднее значение по региону</i>	0,0003	0,0059	0,0021	0,0009

В реках, протекающих по загрязненным после аварии на ЧАЭС территориям, отмечаются превышения концентраций  $^{137}\text{Cs}$  над установленным гигиеническими нормативами значением. На азиатской территории РФ наиболее загрязненной остается р. Теча, куда попадают сбросы технологических вод ПО «Маяк», хотя прямые сбросы с ПО «Маяк» в реку не производятся, радионуклиды поступают с подземными водами от водоемов-хранилищ радиоактивных отходов и из ранее загрязненных Аксановских болот. Среднегодовая объемная активность данного радионуклида в воде р. Течи в 2016 г. составила 4,40 Бк/л.

Уровни загрязнения морской воды  $^{90}\text{Sr}$  в период 2007-2016 гг. изменялись незначительно. Среднегодовые объемные ак-

тивности этого радионуклида в 2016 г. в поверхностных водах Белого, Баренцева, Каспийского, Охотского и Японского морей, а также в водах Тихого океана у берегов Восточной Камчатки (Авачинская губа) колебались в пределах от 1,64 и 1,48 мБк/л в Японском море и Авачинской губе до 2,76 мБк/л в Белом море. Объемная активность  $^{90}\text{Sr}$  в Каспийском море в мае-июне составила в среднем 6,14 мБк/л. Максимальное содержание  $^{90}\text{Sr}$  в 2016 г. было зафиксировано в Азовском море (Таганрогский залив) – 12,2 мБк/л.

Накопление в почвенном покрове радиоизотопов из атмосферы в 2015 г. было незначительно по сравнению с их суммарным запасом в почвах на всей территории Российской Федерации. В течение года мощность экспозиционной дозы (МЭД) гамма-излучения на территории Российской Федерации, кроме загрязненных районов, была в пределах колебаний естественного радиационного фона (6-20 мкР/ч).

В настоящее время в Европейской части России остаются загрязненными вследствие чернобыльской аварии некоторые районы Брянской, Тульской, Орловской, Калужской и других областей. Радиационная обстановка на этих территориях до сих пор определяется наличием долгоживущего продукта аварии –  $^{137}\text{Cs}$ . При этом максимальные площади загрязнения расположены в Брянской и Тульской областях. На этих территориях после аварии регистрируются повышенные значения МЭД гамма-излучения, которые постепенно снижаются в результате естественного распада  $^{137}\text{Cs}$  и проведения защитных мероприятий.

На Азиатской территории РФ, как и ранее, имеется несколько загрязненных зон: «стронциевый» Восточно-Уральский радиоактивный след (ВУРС) – следствие аварии на ПО «Маяк» в 1957 г., а также частично перекрывающий ВУРС «цезиевый след», обязанный своим происхождением ветровым выносом загрязненной радионуклидами пыли с обнажившихся берегов оз. Карачай, куда ранее сливались жидкие радиоактивные отходы этого предприятия. Этот след расположен широким веером и частично накладывается на зону ВУРС. Снижение уровней загрязнения определяется в основном процессами естественного распада. Вместе с тем среднегодовая МЭД на этих территориях по данным 12 пунктов наблюдения составляет 10 мкР/ч, что находится в пределах колебаний естественного радиационного фона на территории России [8].

По данным Госкорпорации «Росатом», в конце 2016 г. общая площадь загрязненных радионуклидами земель отрасли составила 114,48 км<sup>2</sup> (19 предприятий), в том числе 89,31 км<sup>2</sup> – земли в санитарно-защитных зонах и 24,75 км<sup>2</sup> – на промышленных площадках. При этом в 2017 г. радиационная нагрузка на окружающую среду по сравнению с предыдущим годом практически не изменилась [9].

Радиоактивное загрязнение данных территорий определяется в основном нуклидами <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr, а также природным ураном и продуктами его распада. При этом примерно 77% (88,57 км<sup>2</sup>) загрязненных радионуклидами территорий расположено в районе ФГУП «ПО «Маяк» (последствия аварии 1957 г.). С 2012 г. предприятиями «Росатома» реабилитировано более 20 км<sup>2</sup> загрязненных территорий.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте определение ионизирующего излучения.
2. Перечислите виды радиоактивного распада.
3. Что такое изотопы и изобары элемента?
4. Активность радиоактивного источника. Единицы измерения активности.
5. Дайте определение понятий: поглощенная доза излучения, экспозиционная доза излучения, эквивалентная доза излучения и эффективная эквивалентная доза. Укажите единицы измерения доз излучения.
6. Что такое мощность дозы?
7. Дайте определение понятию «керма». Единицы кермы.
8. Естественный радиационный фон. Дайте определение. Чем он обусловлен?
9. Технологически измененный естественный радиационный фон. Искусственный радиационный фон. Дайте краткую характеристику этим понятиям.
10. Перечислите основные естественные источники ионизирующих излучений в окружающей среде.
11. Перечислите основные искусственные источники ионизирующих излучений в окружающей среде.
12. Охарактеризуйте радионуклиды, входящие в природные радиоактивные семейства.
13. Радионуклиды космогенного происхождения. Перечислите основные из них и дайте их краткую характеристику.
14. Назовите основные источники поступления <sup>137</sup>Cs и <sup>90</sup>Sr в окружающую среду.

15. Каковы источники радона и торона в атмосферном воздухе?
16. Какими факторами обусловлены уровни содержания и подвижность естественных радионуклидов в почвах?
17. Чем определяется миграция естественных радионуклидов в природных водах?
18. Чем обусловлено накопление радионуклидов растениями?
19. Дайте определение понятий «стронциевая единица» и «цезиевая единица».
20. Оцените вклад предприятий ядерного топливного цикла в радиационное загрязнение окружающей среды.
21. Охарактеризуйте ядерные испытания как источник загрязнения биосферы радионуклидами.
22. Дайте определение радиационной аварии.
23. Оцените воздействие крупных радиационных аварий на состояние окружающей среды.
24. Дайте краткую характеристику радиационной обстановки в РФ. Выделите территории, загрязненные радионуклидами и представляющие опасность для здоровья населения.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 2

1. Агроэкология / под ред. В.А. Черникова, А.И. Чекереса. – М.: Колос, 2000. – С. 300-322.
2. Алексахин Р. М. Миграция радионуклидов в лесных биогеоценозах / Р.М. Алексахин, М.А. Нарышкин. – М.: Наука, 1977. 141 с.
3. Алексахин Р.М. Тяжелые естественные радионуклиды в биосфере: Миграция и биологическое действие на популяции и биогеоценозы / Р.М. Алексахин, Н.П. Архипов, Р.М. Бурхударов и др. – АН СССР. Коми научный центр Уральского отделения. – М.: Наука, 1990. – 367 с.
4. Борисов Н.Б. Радиационная безопасность при работе с полонием-210 / Н.Б. Борисов, Л.А. Ильин, У.Я. Маргулис и др. – М: Атомиздат, 1980. – 261 с.
5. Бутаев А.М. Радиоактивность природных вод и искусственные радионуклиды в объектах биосферы Дагестана / А.М. Бутаев, А.С. Абдулаева, М.А. Гуруев // Вестник Дагестанского научного центра. – 2006. – № 24. – С. 62-69.
6. Вредные химические вещества. Радиоактивные вещества: справ. изд. / под ред. В.А.Филова и др. – Л.: Химия, 1990. – 464 с.
7. Гераськин С.А. Последствия хронического облучения сосны обыкновенной в отдаленный период после аварии на Чернобыльской АЭС /

- С. А. Гераськин, Н. С. Дикарева, А. А. Удалова и др. // *Экология*. – 2016. – Т. 47. – № 1. – С. 26-38.
8. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». – М.: Минприроды России. НИА-Природа, 2017. – 760 с.
  9. Государственный доклад «О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2016 году». – М.: Минприроды России. НПП «Кадастр», 2018. – 888 с.
  10. Громов В.В. Искусственные радионуклиды в морской воде / В.В. Громов, В.И. Спицын. – М., 1975.
  11. Ермолаева-Маковская А.П., Свинец-210 и полоний-210 в атмосфере / А.П. Ермолаева-Маковская, Б.Я. Литвер. – М., 1978. – 160 с.
  12. Железнова О.С. Комплексная оценка биогеохимической устойчивости экосистем в условиях техногенеза (на примере подтаежных лесов Южной Мещеры): автореф. дис. ... канд. биол. наук. – М, 2018. – 24 с.
  13. Зеленков А.Г. Некоторые вопросы радиационной экологии: текст лекций. – М.: МИФИ, 1990. – 80 с.
  14. Ильин Л.А. Радиационная безопасность и защита: справочник / Л.А. Ильин, В.Ф. Кириллов, И.П. Коренков. – М.: Медицина, 1996. – 336 с.
  15. Ильин Л.А. Радиационная гигиена: учебник для вузов / Л.А. Ильин, В.Ф. Кириллов, И.П. Коренков. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2010. – 384 с.
  16. Искра А.А. Естественные радионуклиды в биосфере / А.А. Искра, В.Г. Бахуров. – М.: Энергоиздат, 1981. – С. 41-63.
  17. Радиационная гигиена : учеб. для вузов / Л. А. Ильин, В. Ф. Кириллов, И. П. Коренков. – 2010. – 384 с.
  18. Казакова Е.А. Анализ изменений генетической структуры хронически облучаемых популяций сосны обыкновенной / Е.А. Казакова, П.Ю. Волкова, С.А. Гераськин // *Экологическая генетика*. – 2017. – Т. 15. – № 2. – С. 50-61.
  19. Криволицкий Д.А. Проблемы землепользования на территориях, загрязненных радионуклидами / Д.А. Криволицкий, Е.Ю. Успенская, А.В. Панфилов // *Радиационное загрязнение и биогеоценозы. Чтения памяти академика В.Н. Сукачева*. – М., 2000. – С. 6-14.
  20. Лашенова Т.Н. Определение фонового содержания радионуклидов и тяжелых металлов в окружающей среде / Т.Н. Лашенова, Ю.Н. Зозуль. – М.: Атомная энергия, 2006. – Т. 109. – Вып. 3. – С. 201-206.
  21. Москалев Ю.И. Минеральный обмен. – М.: Медицина, 1985. – 287 с.
  22. Мотузова Г.В. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия: учебник / Г.В. Мотузова, Е.А. Карпова. – М.: Изд-во Московского университета, 2013. – 304 с.
  23. НРБ-99/2009 Санитарные правила и нормативы СанПин 2.6.1.2523-09.
  24. Павлоцкая Ф.И. Миграция продуктов глобальных выпадений в почвах. – М., 1974.



25. Пастернак П.С. Радиационно-экологические аспекты ведения сельского хозяйства на территории, загрязненной в результате аварии на ЧАЭС / П.С. Пастернак, П.И. Молодков, Н.Д. Кучма и др. // Радиационные аспекты чернобыльской аварии. – СПб., 1993. – Т. 2. – С. 282-286.
26. Пределы поступления радионуклидов для работающих с ионизирующим излучением. Публ. 30 МКРЗ. – Ч. 1. – М.: Энергоатомиздат, 1982. – 135 с.
27. Пределы поступления радионуклидов для работающих с ионизирующим излучением. Публ. 30 МКРЗ. – Ч. 3. – М.: Энергоатомиздат, 1984. – 94 с.
28. Пути миграции искусственных радионуклидов в окружающей среде. Радиоэкология после Чернобыля / под ред. Ф. Уорнера и Р. Харрисона. – М.: Мир, 1999. – 512 с.
29. Радиоактивные выпадения от ядерных взрывов / пер. с англ.; под ред. Ю.А. Израэля. – М.: Мир, 1968.
30. Радиобиология: учебник / под ред. А.Д. Белова. – М.: Колос, 1999. – 384 с.
31. Ратников А.Н. Система защитных мероприятий и технологические приемы ведения растениеводства на сельскохозяйственных угодьях, подвергшихся радиоактивному загрязнению после аварии на ЧАЭС: автореф. дис. ... д-ра с/х наук. – М., 2002. – 52 с.
32. Рачкова, Н.Г. Состояние в почвах естественных и радиоактивных нуклидов урана, радия и тория (обзор) / Н.Г. Рачкова, И.И. Шуктомова, А.И. Таскаев // Почвоведение. – 2010. – № 6. – С. 698-705.
33. Рихванов Л.П. Радиоактивные элементы в окружающей среде и проблемы радиоэкологии: учеб. пособие. – Томск: STT, 2009. – 430 с.
34. Рябов И.Н. Оценка воздействия ионизирующего облучения на рыб и круглоротых в разные периоды онтогенеза // Радиационное загрязнение и биогеоценозы. Чтения памяти академика В.Н. Сукачева. – М., 2000. – С. 15-31.
35. Ревич Б.А. Экологическая эпидемиология: учебник для высших учебных заведений / Б.А. Ревич, С.Л. Авалиани, Г.И. Тихонова. – М.: Академия, 2004. – 384 с.
36. Сельскохозяйственная радиоэкология / под ред. Р.М. Алексахина, Н.А. Корнеева. – М.: Экология, 1992. – 400 с.
37. Сердюкова А.С. Изотопы радона и продукты их распада в природе / А.С. Сердюкова, Ю.Т. Капитанов. – М., 1975. – 295 с.
38. Смыслов А.А. Уран и торий в земной коре. – Л.: Наука, 1974.
39. Титаева Н.А. Ядерная геохимия. – М.: Изд-во МГУ, 2000. – 336 с.
40. Титаева, Н.А. Миграция тяжелых естественных радионуклидов в условиях гумидной зоны / Н.А. Титаева, А.И. Таскаев. – Л., 1983.
41. Тихомиров, Ф.А. Последствия радиоактивного загрязнения лесов в зоне ЧАЭС // Итоги двухлетней работы по ЛПА на Чернобыльской

- АЭС / Ф.А. Тихомиров, А.И. Щеглов, В.П. Сидоров. – Чернобыль, 1989. – Т. 4. – С. 99-103.
42. Федеральный закон «О радиационной безопасности населения» – № 3 ФЗ от 9 января 1996 г.
43. Хаханина Т.И. Химия окружающей среды: учебник для академического бакалавриата / Т.И. Хаханина, Н.Г. Никитина, Л.С. Суханова. под ред. Т.И. Хаханиной. – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Изд-во Юрайт, 2015. – 215 с.
44. Человек. Медико-биологические данные. Публ.23 МКРЗ. – М.: Медицина, 1977. – 496 с.
45. Черных Н.А. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере: Монография / Н.А. Черных, С.Н. Сидоренко. – М. Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.
46. Шандала Н.К. Глобальные и аварийные выпадения  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$  / Н.К. Шандала, И.П. Коненков, К.В. Котенко, Н.Я. Новикова / под ред. акад. РАМН Л.А. Ильина. – М.: Изд-во «Медицина», 2009. – 208 с.
47. Щеглов А.И. Биогеохимия техногенных радионуклидов в лесных экосистемах. – М., 1999.
48. Щеглов А.И. Роль лесных экосистем при радиоактивном загрязнении / А.И. Щеглов, О.Б. Цветнова // Природа. – 2001. – № 4.
49. Assinder D.J. Tidal variations in dissolved and particulate phase radionuclide activities in the Esk Estuary, England and their distribution coefficients and particulate activity fractions / D.J. Assinder, M. Kelly, S.R. Aston // J. Environ. Radioact. – 1985. – № 2. – P. 1-22.
50. Coughtrey, P. J. Radionuclide distribution and transport in terrestrial and aquatic ecosystems / P.J. Coughtrey, M.C. Thorne. – 1982. – Vol. 1. – A.A. Balkema, Rotterdam.
51. Gudiksen P.H. Chernobyl source term, atmospheric dispersion and dose estimation / P.H. Gudiksen, T.F. Harvey, R. Lange // Health Phys. – 1989. – 57 (5). – P. 697-705.
52. UNSCEAR. Natural Sources of Radiation. United Nations Scientific Committee on Effects of Atomic Radiation. Report, Annex B., 1977a.
53. Voshida K. et al. // Intern. Arch. Occup. A. Environ. Health. – 1980. – Vol. 46. – № 1. – P. 71-74.
54. Woodhead D.S. Contamination due to radioactive materials. – In: Kinne O. (Ed.) Marine Ecology. – Vol. 5: Ocean Management, Part 3, 11111287. John Wiley and Sons, Chichester, 1984.



URL: <https://pixabay.com/ru/>

### Глава 3. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ НЕФТЬЮ И НЕФТЕПРОДУКТАМИ



**Нефть** – одно из важнейших полезных ископаемых, жидкость, обладающая горючими свойствами. Подавляющая часть месторождений нефти приурочена к осадочным породам. По химическому составу и происхождению нефть близка к природным газам; обнаруживается вместе с газообразными углеводородами на глубинах от десятков метров до 5-6 км. Однако на глубинах свыше

4,5-5 км преобладают газовые и газоконденсатные залежи с незначительным количеством лёгких фракций. Максимальное же число залежей нефти располагается на глубине 1-3 км.

**Нефтепродукты** – это товарные сырые нефти, прошедшие первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, использующиеся в различных видах хозяйственной деятельности: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, тракторные и осветительные керосины, дизельное топливо, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы и другие нефтепродукты (парафин, нефтяной кокс, присадки, нефтяные кислоты и др.).

В соответствии с ГОСТ 26098-84 «Нефтепродукты. Термины и определения» (с Изменением № 1, январь 2001 г.) **нефтепродукт** – готовый продукт, полученный при переработке нефти, газоконденсатного, углеводородного и химического сырья [13].

Негативное воздействие на окружающую среду может происходить в ходе добычи, транспортировки, переработки и использования нефти и нефтепродуктов (загрязнение почв и деградация земель, загрязнение водных объектов, нарушение ландшафтов, потеря местообитания биологических видов и др.). В условиях крайне напряженной экологической ситуации, складывающейся во многих регионах мира, загрязнение почвенного покрова нефтью и нефтепродуктами представляет собой серьезную проблему, требующую серьезного комплексного изучения и выработки алгоритма ее решения с учетом региональных природно-климатических и социально-экономических особенностей. Естественное самоочищение компонентов биосферы от нефтяного загрязнения является длительным процессом, который может продолжаться несколько десятилетий [4, 10, 12, 27].

### 3.1. Состав и свойства сырой нефти

Нефть представляет собой природную маслянистую горючую жидкость со специфическим запахом, состоящую в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и ряда других химических соединений. Физические свойства нефти, так же как и её химические характеристики, изменяются в достаточно широком диапазоне, в зависимости от её состава. При этом консистенция нефти изменяется в широких пределах – от легкой, насыщенной газами, до тяжелой и густой, с высоким со-

держанием смол. Удельный вес нефти, как правило, варьирует от 0,80 до 0,95 г/см<sup>3</sup>. Нефть различается по цвету (от светлого, почти прозрачного, до темно-коричневого, почти черного). Наиболее распространена нефть буро-коричневого и черного цветов, изредка встречается нефть жёлто-зелёного и зеленого цвета, а также бесцветная. Цвет и запах нефти в значительной степени обусловлены присутствием азот-, серо- и кислородсодержащих компонентов, которые концентрируются в смазочном масле и нефтяном остатке. Большинство углеводородов нефти, за исключением ароматических соединений, в чистом виде лишено запаха и цвета.

Сырая нефть представляет собой сложную смесь углеводородов: алифатических (**метановых углеводородов** или парафинов), циклических насыщенных (**нафтеновых**), циклических ненасыщенных (**ароматических**) и смешанных, гибридных (**метано-нафтеновых и нафтенowo-ароматических**), содержащую также небольшие количества соединений серы, азота, кислорода и других элементов. В составе нефти обнаружено свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих в среднем 82-87% углерода, 11-14,5% водорода, 0,01-6 (до 8)% серы, 0,001-1,8% азота, 0,005-0,35 (до 1,2)% кислорода и незначительную примесь минеральных соединений. В жидких углеводородах растворены смолисто-асфальтеновые высокомолекулярные соединения, содержащие до 88% углерода. Всего в нефти обнаружено более 50 элементов. Так, наряду с вышеперечисленными элементами, в нефти присутствуют V ( $10^{-5} - 10^{-2} \%$ ), Ni ( $10^{-4} - 10^{-3} \%$ ), Cl (от следов до  $2 \cdot 10^{-2} \%$ ) и др. Следует отметить, что содержание указанных соединений и примесей в сырье разных месторождений колеблется в широких пределах, поэтому «средний химический состав нефти» – понятие достаточно условное.

### **Углеводороды, входящие в состав нефти:**

➤ **Метановые углеводороды. Алканы** (насыщенные алифатические углеводороды, парафины) – ациклические углеводороды линейного или разветвлённого строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд с общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Алканы являются насыщенными углеводородами и содержат максимально возможное число атомов водорода. Примеры: метан ( $CH_4$ ), этан ( $C_2H_6$ ), пропан ( $C_3H_8$ ), бутан ( $C_4H_{10}$ ), пентан ( $C_5H_{12}$ ) и др.

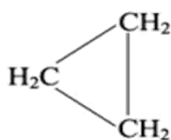
При нормальных условиях  $CH_4 - C_4H_{10}$  – газы,  $C_5H_{12} - C_{15}H_{32}$  – жидкости,  $C_{16}H_{34}$  – твердые вещества. Газообразные углеводороды

и твердые высокомолекулярные углеводороды (парафины) находятся в растворенном состоянии.

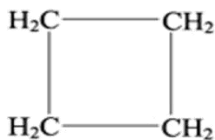
Нефть с преобладанием метановых углеводородов относится к метановому типу. Выделяют высокопарафинистые ( $> 6\%$  парафина), парафинистые ( $1,5\text{--}6\%$  парафина) и малопарафинистые ( $< 1,5\%$  парафина) разновидности нефти.

➤ **Нафтеновые углеводороды. Циклоалканы** – алициклические насыщенные углеводороды, по химическим свойствам близки к предельным углеводородам. Основные представители – циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и их производные.

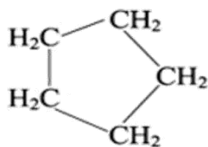
Нафтеновые углеводороды присутствуют во всех типах нефти, но преобладают крайне редко.



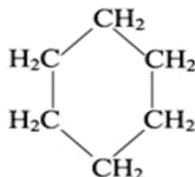
циклопропан



циклобутан

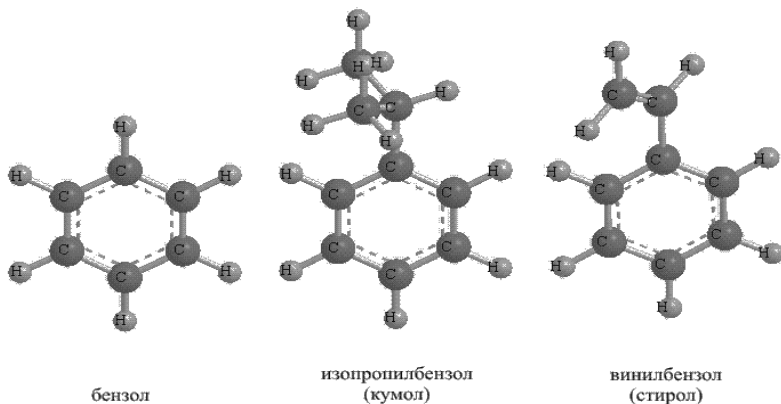


циклопентан



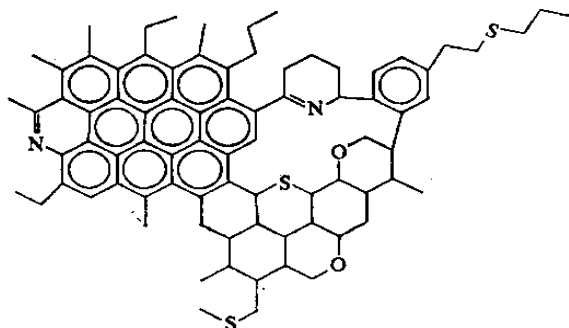
циклогексан

➤ **Ароматические углеводороды** – циклические органические соединения, которые имеют в своём составе ароматическую систему. Основными отличительными свойствами являются повышенная устойчивость ароматической системы и, несмотря на ненасыщенность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения.



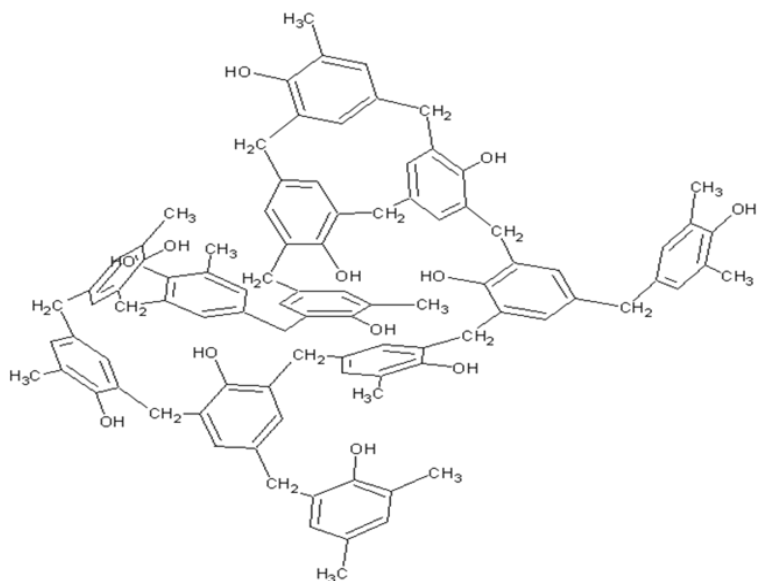
Различают бензоидные (арены и структурные производные аренов; содержат бензольные ядра) и небензоидные (все остальные) ароматические соединения. Среди небензоидных ароматических соединений хорошо известны азулен ( $C_{10}H_8$ ), аннулены (общая формула  $(CH)_{2m}$ ), гетарены (пиридин –  $C_5H_5N$ , пиррол –  $C_4H_4NH$ , фуран –  $C_4H_4O$ , тиофен –  $C_4H_4S$ ). Известны и неорганические ароматические соединения, например боразол ( $B_3H_6N_3$ ) – «неорганический бензол».

➤ **Асфальтены** – наиболее высокомолекулярные компоненты нефти. Твёрдые хрупкие вещества чёрного или бурого цвета; размягчаются в инертной атмосфере при 200-300 °С с переходом в пластичное состояние; плотность около 1,1 г/см<sup>3</sup>.



*Схематическое строение молекулы асфальтена*

**Смолы нефтяные** – высокомолекулярные гетероатомные компоненты (1—20% по массе) нефти, растворимые в низкокипящих насыщенных углеводородах.



Смолы – вязкие вещества, а асфальтены – твердые. И те и другие вещества растворены в жидких углеводородах. Высокое содержание смол и асфальтенов ведет к увеличению удельного веса и вязкости нефти.

Нефть разных месторождений содержит одни и те же химические компоненты, но может различаться их соотношением. Например, в бакинской нефти преобладают алканы и нафтены, а в нефти Краснодарского края содержится заметное количество ароматических углеводородов.

По содержанию серы нефти делятся на три группы:

- 1) малосернистые (< 0,5% S);
- 2) сернистые (0,5-2% S);
- 3) высокосернистые (> 2% S).



### 3.2. Источники поступления нефти и нефтепродуктов в окружающую среду

По данным открытого статистического сборника стран БРИКС за 2017 год, Российская Федерация обладает значительными запасами нефти – 29,7 млрд т. За период 2010-2015 гг. наблюдался прирост запасов сырой нефти на 5% (с 28,2 млрд т в 2010 г. до 29,7 млрд т в 2015 г.). По данным Роснедр, только в 2017 г. в результате региональных геолого-геофизических и геолого-съемочных работ выявлено 40 перспективных площадей для проведения поисков месторождений полезных ископаемых. На дне озера Байкал выявлено 58 новых выходов проявлений нефти, газа и газогидратов. За период 2010-2017 гг. добыча нефти увеличилась на 8% (с 506 млн т в 2010 г. до 546 млн т в 2017 г. [14].

К основным потенциальным источникам загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами можно отнести нефтепромыслы, нефтепроводы, нефтеперерабатывающие предприятия, нефтехранилища, наземный и водный транспорт, перевозящий нефтепродукты (табл. 3.1).

Таблица 3.1

#### Главные потенциальные источники загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами (цит. по [11])

Предприятия и сооружения	Источник загрязнения	Основные причины загрязнения	Загрязняющие вещества
Нефтепромыслы	Скважины	Стравливание во время ремонта, нарушение герметичности арматуры, аварийные выбросы	Сырая нефть, товарная нефть (обессоленная нефть), минерализованные воды
	Трубопроводы	Коррозия и механические повреждения труб	NaCl, CaSO <sub>4</sub> и др.
	Сборные пункты, нефтехранилища	Испарения углеводородов в атмосферу, утечки в результате нарушения герметичности емкостей	Конденсаты
	Пункты первичной подготовки	То же, что на сборных пунктах и трубопроводах; сброс сточных вод	Конденсаты, сажа; углеводороды, обладающие канцерогенными свойствами

Предприятия и сооружения	Источник загрязнения	Основные причины загрязнения	Загрязняющие вещества
	Факелы	Неполное сгорание нефтепродуктов, конденсация стравленных в воздухе углеводородов	Конденсаты, сажа; углеводороды, обладающие канцерогенными свойствами; сернистые соединения
Нефтепроводы	Нефтепроводы	Механические повреждения труб, коррозия	Товарная нефть, жидкие нефтепродукты
Нефтеперерабатывающие предприятия, нефтехранилища	Очистные сооружения, канализация	Аварии, разгерметизация соединений трубопроводов, испарение нефтепродуктов в атмосферу	Сточные воды с нефтью и нефтепродуктами
	Резервуары для хранения нефтепродуктов	Выбросы в атмосферу при избыточном давлении паров, нарушение герметичности резервуаров	Легкие углеводороды, мазуты, дизельные и другие топлива
	Технологические установки	Выбросы через предохранительные клапаны	Углеводороды, сероводород
	Факельные системы	Неполное сгорание углеводородов, сероводорода, отсутствие пламени на факеле	Углеводороды, сероводород, оксиды серы, углерода, фенолы, бензол, бенз(а)пирен

Загрязнение экосистем в процессе недропользования происходит главным образом в результате аварий в ходе добычи и транспортировки нефти. В районах нефтепромыслов основные загрязняющие вещества – это сырая нефть и высокоминерализованные нефтяные и сточные воды, продукты сжигания попутных газов. Нефтеперерабатывающие предприятия и нефтехранилища загрязняют природную среду главным образом через выбросы в атмосферу и сбросы сточных вод. Их можно отнести к локальным источникам загрязнения.

Нефтепроводы, по которым перекачивают сырую и товарную нефть, а также различные жидкие нефтепродукты, представляют собой наименее управляемый источник загрязнения. По данным Минэнерго России, на предприятиях топливно-энергетического комплекса основная доля (более 90%) аварий, связанных с

разливами нефти от порывов нефтепроводов, происходит из-за коррозии металла труб. В 2017 г. на территории РФ зафиксировано 3 429 фактов разлива нефти и ее производных, что на 381 ед. больше, чем в предыдущем году (2016 г. – 3 048 ед.). Наибольшее количество фактов разлива нефтепродуктов, как и в прошлые годы, выявлено в Уральском федеральном округе (87,5% от общего количества нефтеразливов в Российской Федерации), наибольшая площадь загрязнения отмечена на территории Сибирского федерального округа (99,2%), наибольший объем вылившихся нефтепродуктов – в Южном (85,4%), Северо-Западном (5,9%) и Дальневосточном (5,4%) федеральных округах (табл. 3.2).

*Таблица 3.2*

**Сведения о загрязнениях нефтепродуктами  
по Федеральным округам Российской Федерации в 2017 г.  
(по данным Росприроднадзора) [14]**

<b>Федеральные округа</b>	<b>Количество загрязнений нефтепродуктами, шт.</b>	<b>Площадь загрязнения</b>	<b>Объем поступивших в окружающую среду нефтепродуктов, м<sup>3</sup></b>
Центральный	36	1,03	13,28
Северо-Западный	28	3,21	606,94
Южный	79	14,96	8774,91
Северо-Кавказский	7	1,87	17,65
Приволжский	36	2,53	5,61
Уральский	2999	22,49	32,91
Сибирский	223	6135,02	274,31
Дальневосточный	21	2,46	553,25
Всего по РФ	3429	6183,57	10278,86

В процессе изыскания трасс, строительства и эксплуатации трубопроводов происходит воздействие на все компоненты биосферы, а именно на почвенный покров, подземные и поверхностные воды, приземный слой атмосферы, растительность, животный мир. При этом в качестве источников воздействий выступают перекачиваемые продукты (нефть, газ, нефтепродукты), продукты сгорания нефти и газа, транспорт и строительно-монтажная техника, тепло транспортируемой по трубопроводам жидкости или газа, трубопроводы.

Основными загрязняющими веществами, образующимися в процессе добычи и переработки нефти, являются углеводороды (48%) и оксид углерода (44%). Кроме того, нефть содержит около 30 металлов, среди которых максимальные концентрации (порядка

долей %) характерны для ванадия и никеля. В отличие от многих антропогенных воздействий нефтяное загрязнение оказывает комплексное воздействие на окружающую природную среду и вызывает ее быструю отрицательную реакцию. Хронические разливы нефти, нефтепродуктов соленых пластовых вод, выносимых эксплуатационными скважинами вместе с нефтью и газом, приводят к продуктивности земель и деградации ландшафтов.

Воздействия могут быть прямыми, длительными и кратковременными (импульсными), могут проявляться в виде механического разрушения или нарушения, загрязнения, теплового влияния и т.д. Последствия этих воздействий обратимы и необратимы (нерегулируемы), носят первичный или вторичный характер.

По характеру последствий факторы воздействий на природную среду можно условно объединить в две группы:

- 1) химические факторы, частично или полностью разрушающие биогеоценозы (разливы нефти);
- 2) физико-механические факторы, частично или полностью разрушающие биогеоценозы (взрывы газа, работы по строительству и эксплуатации нефтепроводов).

Наиболее опасными для состояния окружающей среды являются разливы нефти. Их опасность в значительной степени обусловлена тем, что природная среда еще не выработала механизмов противостояния или восстановления без каких-либо последствий для растительного и животного мира. Разливы нефти уничтожают практически все живое, о чем свидетельствуют высохшие леса, приуроченные к местам скопления нефти. Несмотря на многочисленные научные исследования, воздействия нефти и нефтепродуктов на экосистемы изучены слабо, особенно вопросы отдаленных последствий.

Так как все компоненты природной среды: почва, растительность, животные, вода, приземная атмосфера – образуют единую сложную систему, то в основу оценки воздействия того или иного токсиканта должно быть положено всестороннее изучение данного вещества применительно ко всем звеньям экосистем.

### **3.3. Экологические последствия нефтяного загрязнения**

Токсичность нефти определяется присутствием летучих ароматических углеводородов – толуола, ксилола, бензола, нафталина и др. Они легко разрушаются и удаляются из почвы. Поэтому

период острого токсичного действия сравнительно небольшой. Напротив, парафины не оказывают сильного токсического действия на почвенную биоту или планктон и бентос морей и океанов, но благодаря высокой температуре отвердевания существенно влияют на физические свойства почвы, изменяют ее структуру. Высокое содержание серы свидетельствует об опасности сероводородного загрязнения почв и поверхностных вод.

*Легкая фракция нефти* ( $t_{\text{кип.}} < 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), куда входят наиболее простые по строению низкомолекулярные метановые (алканы), наftenовые (циклопарафины) и ароматические углеводороды, — наиболее подвижная часть нефти. Большую часть легкой фракции составляют метановые углеводороды с числом углеродных атомов от 5 до 11 (пентан, гексан, гептан, октан, нонан, декан, ундекан). Нормальные (неразветвленные) алканы составляют в этой фракции 50-70%.

Метановые углеводороды легкой фракции, находясь в почвах, водной и воздушной средах, оказывают наркотическое и токсическое действие на живые организмы. Особенно быстро действуют нормальные алканы с короткой углеродной цепью, содержащиеся в основном в легких фракциях нефти. Эти углеводороды лучше растворимы в воде, легко проникают в клетки организмов через мембраны, дезорганизуют цитоплазматические мембраны организма. Нормальные алканы, содержащие в цепочке менее 9 атомов углерода, большинством микроорганизмов не ассимилируются, хотя могут быть окислены. Их токсичность ослабляется в присутствии нетоксичного углеводорода, который уменьшает общую растворимость алканов.

Легкая фракция, мигрируя по почвенному профилю и водоносным горизонтам, расширяет, иногда значительно, ореол первоначального загрязнения. На поверхности эта фракция в первую очередь подвергается физико-химическим процессам разложения, входящие в ее состав углеводороды наиболее быстро перерабатываются микроорганизмами.

Углеводороды легкой фракции обладают повышенной токсичностью для живых организмов, но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Значительная часть легкой фракции нефти разлагается и улетучивается еще на поверхности почвы или смывается водными потоками. Путем испарения из почвы удаляется от 20 до 40% легкой фракции.

*Метановые углеводороды* во фракции, кипящей выше 200 °С (пристан  $C_{19}H_{40}$ , фитан  $C_{20}H_{42}$  и др.), практически нерастворимы в воде. Их токсичность выражена гораздо слабее, чем у низкомолекулярных структур.

Содержание *твердых метановых углеводородов (парафина)* в нефти колеблется от очень малых количеств до 15-20% и более. Эта характеристика очень важна при изучении нефтяных разливов на почвах. Твердый парафин не токсичен для живых организмов, но вследствие высоких температур застывания (+18 °С и выше) и растворимости в нефти (+40 °С) в условиях земной поверхности он переходит в твердое состояние, лишая нефть подвижности.

Твердый парафин трудно разрушается, с трудом окисляется на воздухе. Он надолго может «запечатать» все поры почвенного покрова, лишив почву свободного влаго- и газообмена. Это, в свою очередь, приводит к полной деградации биоценоза.

К *циклическим углеводородам* в составе нефти относятся нафтеновые (циклоалканы) и ароматические (арены). Общее содержание нафтеновых углеводородов в нефти изменяется в среднем от 35 до 60%. Циклические углеводороды с насыщенными связями окисляются очень трудно, что связано с их малой растворимостью и отсутствием функциональных групп. Биodeградация полярных алканов идет легче, окисление происходит главным образом по месту присоединения боковой цепи или месту соединения циклов.

*Ароматические углеводороды* – наиболее токсичные компоненты нефти. При концентрации 1% в воде они вызывают гибель всех водных растений. С увеличением содержания ароматических соединений в нефти возрастает ее гербицидная активность. Содержание ароматических углеводородов в нефти изменяется в среднем от 5 до 35%.

Бензол и его гомологи оказывают более быстрое токсическое действие на организм, чем полициклические ароматические углеводороды (ПАУ). Последние действуют медленнее, но более длительное время, являясь хроническими токсикантами.

Ароматические углеводороды трудно поддаются разрушению, обычно медленно окисляясь микроорганизмами.

*Смолы и асфальтены* относятся к высокомолекулярным компонентам нефти, определяя во многом ее физические свойства и химическую активность. Структурный каркас смол и асфальтенов составляют высококонденсированные полициклические аро-

матические структуры, состоящие из десятков колец, соединенных между собой гетероатомными структурами, содержащими серу, кислород, азот. Смолы – вязкие мазеподобные вещества с относительной молекулярной массой 500-1200, асфальтены – твердые вещества, нерастворимые в низкомолекулярных углеводородах с массой 1200-3000. В них содержится основная часть микроэлементов нефти.

Вредное экологическое действие смол и асфальтенов заключается не столько в химической токсичности, сколько в изменении водно-физических свойств почв. Если нефть просачивается сверху, ее смолисто-асфальтеновые компоненты сорбируются в основном в верхнем, гумусовом горизонте, иногда прочно цементируя его. При этом уменьшается поровое пространство почвы. Смолисто-асфальтеновые компоненты гидрофобны. Обволакивая корни растений, они снижают поступление к ним влаги, в результате чего растения засыхают.

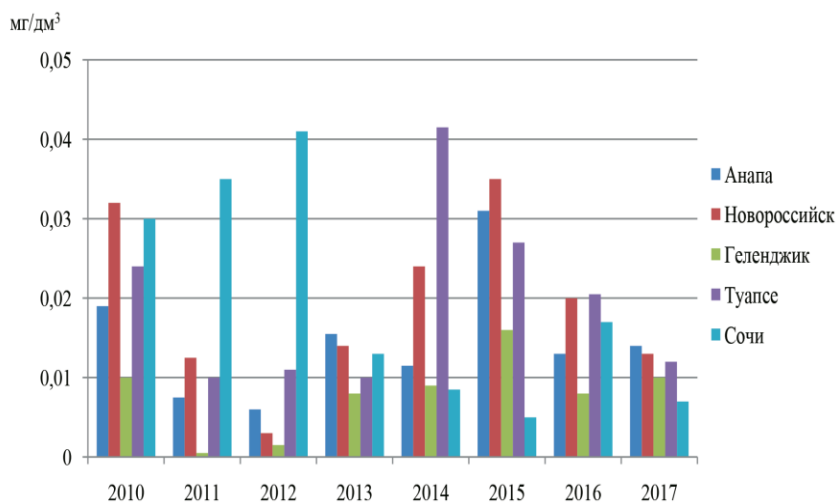
### **3.4. Изменение состояния водных экосистем**

Все категории природных вод: континентальные поверхностные и подземные, воды морей и океанов, в той или иной степени подвержены антропогенному загрязнению нефтью и нефтепродуктами. Ежегодно в Мировой океан и поверхностные воды суши привносится около 15-17 млн т нефти и нефтепродуктов. По мнению ряда специалистов, в настоящее время нефтью и нефтепродуктами загрязнено около 20% поверхности воды Мирового океана.

Так, уровень загрязнения вод Северного Прикаспия (Каспийское море) нефтяными углеводородами в 2017 г. составил в среднем 4,7 ПДК (максимальное значение 8,8 ПДК), причем за два года их концентрация увеличилась вдвое. Воды Северного Каспия последние годы характеризуются как «загрязненные», преимущественно за счет растущего загрязнения нефтяными углеводородами. Следует отметить, что даже без учета загрязнения металлами состояние вод Северного Каспия в последние 4 года ухудшилось и класс качества вод изменился от «чистых» в 2013 г. до «загрязненных» в 2017 г. В морских водах на границе Северного и Среднего Каспия значения концентрации нефтяных углеводородов не превышали 1 ПДК, что в 4-5 раз ниже, чем в водах Северного Каспия.

Нефтяные углеводороды являются одним из наиболее существенных загрязнителей вод Таганрогского залива (Азовское море). В 2017 г. их концентрация изменялась в диапазоне от величины менее предела обнаружения до  $0,42 \text{ мг/дм}^3$  (8,4 ПДК). В Термюкском заливе на мелководном взморье рукавов Протока и Кубань, а также в устьевых районах гирл лиманов концентрация нефтяных углеводородов достигала 1,6 ПДК.

Нефтяные углеводороды входили в число приоритетных загрязняющих веществ вод Керченского пролива (Черное море) в 2017 г., достигая концентраций 3,2 ПДК. В водах района Сочи-Адлер максимальное содержание углеводородов соответствовало уровню 1,1 ПДК. На рис. 3.1 представлена динамика средней концентрации нефтяных углеводородов ( $\text{мг/дм}^3$ ) в прибрежных водах Кавказа в 2010-2017 гг. [14].



**Рис. 3.1. Содержание углеводородов нефти в водах Кавказского побережья Черного моря [14]**

В 2017 г. в водах Кольского залива (Баренцево море) на водомерном посту торгового порта г. Мурманска содержание нефтяных углеводородов достигало  $0,097 \text{ мг/дм}^3$  (1,9 ПДК).

Среднегодовое содержание углеводородов нефти в водах Авачинской губы (шельф полуострова Камчатка, Тихий океан)



в 2017 г. составило 2,0 ПДК (0,104 мг/дм<sup>3</sup>), максимальное – 4,4 ПДК (0,22 мг/дм<sup>3</sup>). Следует отметить, что эти концентрации минимальны за последний пятилетний период наблюдения.

В период 2010-2017 гг. средняя за год величина содержания НУ в морских водах залива Петра Великого (Японское море) варьировала в пределах 1,0-4,4 ПДК. Среднемноголетнее значение сохраняется традиционно наибольшим в бухте Золотой Рог; однако в 2016-2017 гг. значительно увеличилось загрязнение нефтяными углеводородами Амурского и Уссурийского заливов [14].

Нефтяные пленки препятствуют нормальному газо- и теплообмену между атмосферой и поверхностными водами, следствием чего явилось снижение численности живых организмов в Мировом океане на 20-30% за последние 20 лет. Несмотря на низкую растворимость в воде, небольшого количества нефти достаточно, чтобы резко ухудшить качество воды. Нефтяные компоненты образуют с водой эмульсии, которые трудно разрушить. Чаще всего нефтяные пленки плавают на поверхности воды, обволакивая взвешенные частицы и оседая с ними на дно водоемов. Как правило,

в районах добычи поверхностные воды загрязнены минеральными солями и органическими соединениями. Вместе с загрязнением поверхностных вод значительно изменяется и состав почвенно-грунтовых вод, в отдельных случаях на 1-2 порядка. При этом загрязнение может затрагивать пласты подземных вод питьевого назначения [11].

По существующим нормам ПДК нефти в водоемах рыбохозяйственного назначения не должно превышать 0,05 мг/л, а в водоемах санитарно-бытового использования – 0,1-0,3 мг/л. При этом даже в концентрациях, значительно ниже предельно допустимых, нефть обладает выраженным мутагенным и ингибирующим действиями. Значительная группа полициклических углеводородов, находящихся в сырой нефти, являются канцерогенами, губительно воздействующими на гидробионтов. Так, концентрация нефти на уровне ПДК (0,05 мг/л) вызывает нарушения в соотношении основных липидных компонентов в теле сеголеток русского осетра, что может привести к патологическим процессам [9]. Кроме того, на рыб и других обитателей водоемов нефть оказывает механическое воздействие, препятствующее движению, питанию и дыханию. Потребление нефти с кормом сказывается на снижении численности промысловых видов рыб; происходит накопление нефте-

продуктов во внутренних органах и икре рыб, ухудшаются пищевые качества рыбопродуктов. В настоящее время отдельные притоки реки Оби полностью утратили свое рыбохозяйственное значение в связи с тотальным загрязнением их бассейнов.

Общее воздействие нефтепродуктов на состояние гидробионтов принято подразделять на пять категорий:

- 1) непосредственное отравление организмов с летальным исходом;
- 2) серьезные нарушения физиологической активности гидробионтов;
- 3) прямое обволакивание морских животных и птиц нефтепродуктами;
- 4) болезненные изменения в организме гидробионтов, вызванные внедрением углеводов;
- 5) изменение химических, биологических и биохимических свойств среды обитания.

Опасность отравления нефтью возрастает с увеличением ее концентрации. Токсичность в водной среде проявляется при концентрации более 1 мг/м<sup>3</sup>. Даже относительно невысокое содержание нефти (200-400 мг/м<sup>3</sup>) придает воде специфический запах [17].

*Таблица 3.3*

**Чувствительность морских организмов к ароматическим углеводородам нефти**

<b>Морские организмы</b>	<b>Концентрация, вызывающая отравление, <math>\times 10^{-4}</math> (%)</b>
Растения	10-1000
Рыба (взрослые особи)	5-50
Личинки (все виды)	0,1-1,0
Обитатели морского дна (креветки)	1-10
Брюхоногие (улитки)	10-100
Двустворчатые моллюски (устрицы)	5-50
Морские ракообразные	1-10
Другие морские беспозвоночные	1-10

Массовая гибель морских организмов отмечается, как правило, в прибрежных районах. При загрязнении морской воды вдали от берегов, на больших глубинах, токсичные нефтяные фракции успевают частично испариться, частично разбавиться водой до менее опасных концентраций. Однако и в невысоких концентрациях ароматические углеводороды нефти оказывают губительное воз-

действие на морские биоценозы: смерть взрослых морских организмов может наступить после нескольких часов уже при концентрации  $10^{-4}$ - $10^{-2}\%$ . Смертельные концентрации ароматических углеводов для икринок и мальков еще ниже – табл. 3.3 (цит. по [16]).

### **3.5. Дегградация почвенного покрова**

Почвенный покров – важнейший компонент биосферы Земли, что обусловлено в первую очередь тем фактом, что именно почвенная оболочка определяет многие процессы, происходящие в биосфере в целом, выполняет функции биологического поглотителя, разрушителя и нейтрализатора различных загрязнений. Если это звено будет разрушено или уничтожено на больших пространствах, то установившееся функционирование биосферы необратимо нарушится. Именно поэтому чрезвычайно важно изучение современного состояния почвенного покрова и осуществление контроля за изменением его состояния под влиянием антропогенной деятельности. Воздействие нефтепромыслов и нефтепроводов на почвенный покров проявляется в основном в механическом нарушении почвенного покрова при строительстве и химическом загрязнении почв при авариях.

#### ***3.5.1. Механические и физико-химические факторы воздействия на целостность почвенного покрова***

Строительство нефтепромысловых предприятий и прокладка нефтепроводов часто приводит к нарушению не только почвенного покрова, но и ландшафта в целом. Масштабы нарушений почвенного покрова, вызванных механическим воздействием, зависят, с одной стороны, от размера вводимых сооружений, а с другой – от ранимости природной среды в различных регионах.

Строительно-монтажные и ремонтные работы сопровождаются механическим перемешиванием почвенной толщи, погребением гумусовых, наиболее плодородных горизонтов, загрязнением естественной почвы непочвенными материалами и токсическими веществами. При этом изменяются не только морфологические признаки почв, но и весь комплекс физических, химических и биологических свойств. Нарушаются гидрологический, воздушный и тепловой режимы и, как следствие, баланс элементов питания, то есть уровень плодородия почв. Все эти процессы вызывают сни-

жение продуктивности сельскохозяйственных угодий, ухудшают состояние естественных фитоценозов. Так как почва представляет собой динамичную целостную систему, то изменение физических и химических параметров ее состояния приводит к сдвигу равновесного состояния в сообществах почвенных микроорганизмов.

В целом педотурбация и снятие плодородных горизонтов почвы приводят к двум основным последствиям:

- во-первых, кардинально изменяются собственно почвенные свойства (физические, химические, биологическая активность);

- во-вторых, развиваются несвойственные ненарушенному почвенному покрову гипергенные процессы (водная и ветровая эрозия, заболачивание, деградация болот и др.) либо интенсивность данных процессов возрастает [22].

Характерным примером объектов, где механический фактор нарушения почвенно-растительного покрова инициировал нежелательные гипергенные процессы, являются предприятия по добыче и транспорту газа на Ямале. Разрушение хрупких тундровых экосистем вызвало эскалацию водно-эрозионных процессов.

Большую опасность для нормального функционирования почв представляет загрязнение сырой нефтью и нефтепродуктами, которое проявляется в изменении физико-химических свойств почв, в торможении интенсивности биологических процессов, снижении растворимости большинства микроэлементов, резком увеличении соотношения между углеродом и азотом и т.д. Нефтяное загрязнение препятствует нормальному тепло- и газообмену почв, что может вызвать некоторые изменения климатических условий. При высоких дозах нефти почвенная масса становится гидрофобной, механические элементы и структурные агрегаты покрываются нефтяной пленкой, которая изолирует питательные вещества от корневых систем растений. Почвенные частицы слипаются, а при старении и частичном окислении компонентов нефти последняя загустевает и почвенный слой превращается в асфальтоподобную массу, которая совершенно непригодна для произрастания естественной растительности или возделывания сельскохозяйственных культур. Усиливается кутанообразование, происходит изменение цвета почвы, ухудшается структура, реакция почвенного раствора сдвигается в щелочную сторону, общее содержание углерода увеличивается в 2-10 раз, а количество углеводов – в 10-100 раз. И как следствие этого, происходит нарушение

экологических функций и экосистемных сервисов почвы. Общая численность и видовое разнообразие почвенных микроорганизмов при этом претерпевают значительные изменения.

### ***3.5.2. Трансформация нефти и нефтепродуктов в почвах***

При нефтяном загрязнении тесно взаимодействуют три группы экологических факторов:

- уникальная многокомпонентность состава нефти, находящегося в процессе постоянного изменения;
- гетерогенность состава и структуры любой экосистемы, находящейся в процессе постоянного развития;
- многообразие и изменчивость внешних факторов, под воздействием которых находится экосистема: температура, давление, влажность, состояние атмосферы, гидросферы и т.д.

Для достоверной оценки процессов накопления и трансформации нефти и нефтепродуктов в почве, изучения их токсичности, а также для удаления данных веществ необходимо учитывать конкретное сочетание этих трех групп факторов.

При поступлении на земную поверхность нефть оказывается в качественно новых условиях существования: из анаэробной обстановки с замедленными темпами геохимических процессов она попадает в хорошо аэрируемую среду, в которой помимо абиотических факторов большую роль играют биогеохимические факторы, и прежде всего деятельность микроорганизмов.

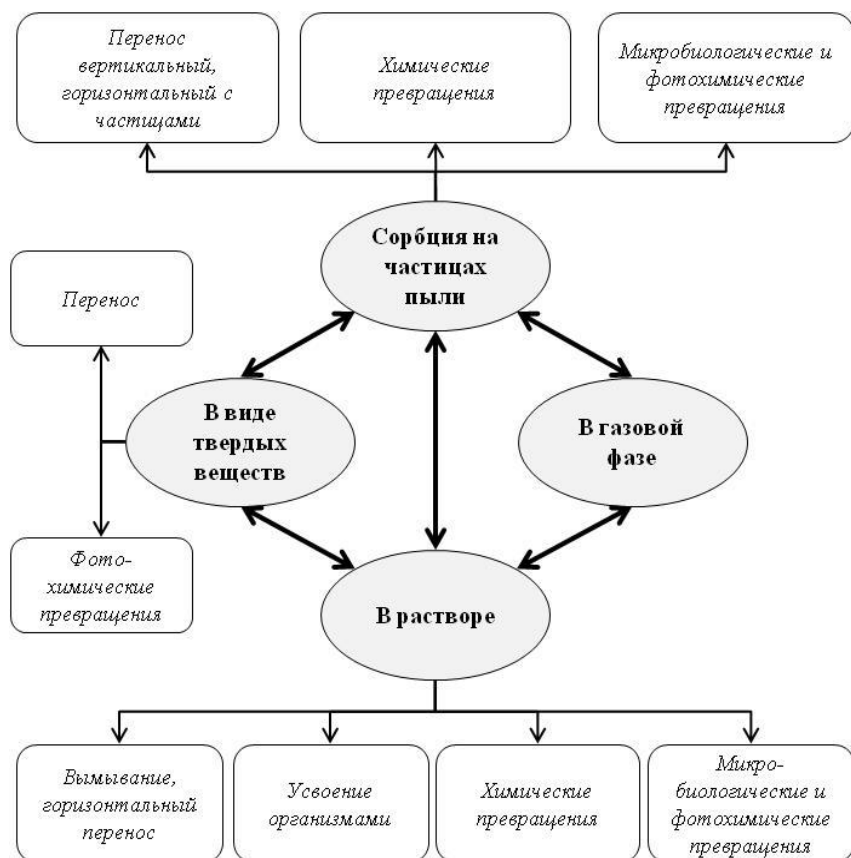
В почвах нефть и нефтепродукты могут находиться в следующих формах [19]:

- в пористой среде – в парообразном и жидком легкоподвижном состоянии, в свободной или растворенной водной или водно-эмульсионной фазе;
- в пористой среде и трещинах – в свободном неподвижном состоянии, играя роль вязкого или твердого цемента между частицами и агрегатами почвы; в связанном состоянии на частицах почвы, в том числе на гумусовой составляющей почвы;
- в поверхностном слое почвы в виде плотной органоминеральной массы.

На рис. 3.2 схематически показаны возможные процессы трансформации углеводородов в почве [8].

Будучи смесью различных по строению и свойствам компонентов, нефть разлагается очень медленно – процессы деструкции одних соединений ингибируются другими, при трансформации

отдельных компонентов происходит образование трудноокисляемых форм и т.д. Преобладание в составе нефти легких фракций способствует быстрому испарению наиболее токсичных компонентов нефти из почв. Преобладание тяжелых фракций в составе нефти и наличие в ней высокого содержания серы ( $>0,5\%$ ) способствуют тому, что стойкие битуминозные вещества могут длительное время сохраняться и накапливаться в почвах. При одинаковом составе нефти степень опасности загрязнения целиком определяется конкретными природно-климатическими условиями.



**Рис. 3.2. Поведение ксенобиотиков (углеводородов нефти) в почве**

Вертикальное передвижение нефти и нефтепродуктов по почвенному профилю создает эффект хроматографической колонки, приводящей к их дифференциации: в гумусово-аккумулятивных горизонтах сорбируются высокомолекулярные компоненты, содержащие смолисто-асфальтеновые и циклические соединения; легкие углеводороды проникают в нижележащие минеральные горизонты.

Глубина проникновения нефти и ее боковая миграция в различных типах почв зависит от механического состава почв и грунтов, водного режима почв, уровня грунтовых вод, уклона и расчлененности территории, объема разлитой нефти, сезона разлива, мощности и строения напочвенного растительного покрова и др.

Так, на болотных участках глубина проникновения нефти при высоком стоянии грунтовых вод обычно не превышает 10 см. В торфянисто-подзолистых почвах просачивание происходит только до глубины подзолисто-глеевого горизонта (10-20 см), который становится упором на пути проникновения нефти. В торфяно-болотных почвах нефть способна проникать на глубину до 20-50 см и растекаться в горизонтальном направлении.

При аварийных выбросах нефти формируются достаточно контрастные ореолы загрязнения, обладающие сложной пространственной структурой. Зональность данных ореолов обусловлена закономерностями радиальной и латеральной миграции загрязняющих веществ. Среди других причин, определяющих общие особенности строения ореолов загрязнения, наиболее важное место имеют [20]:

- свойства исходных почв и соответственно свойства элементарных геохимических ландшафтов;
- способы использования земель;
- изменение окислительно-восстановительных условий.

В связи с этим скорость деградации нефти, активность самоочищения почв или устойчивое сохранение в них загрязняющих веществ в разных ландшафтах заметно различаются.

Высокая интенсивность процессов трансформации характерна для почв с высоким уровнем естественного плодородия, имеющих благоприятный режим аэрации и высокую биологическую активность; в почвах супераквальных ландшафтов (с избыточным увлажнением) разложение нефти замедлено. При этом процессы оглеения можно рассматривать как фактор, препятствующий деструкции нефти в почвах. Исследованиями З.Ю. Дибирова

вой (2001 г.) [3] показано, что дефляция, эродированность и засоление уменьшают сопротивляемость почв к загрязнению нефтью и нефтепродуктами.

При авариях нефтепроводов в зимнее время воздействие нефти на окружающую среду будет иметь свою специфику: растительности, находящейся в состоянии покоя, и мерзлым почвам будет нанесен меньший вред, чем летом, несмотря на то, что зимой общая эффективность самоочищения от пленок сырой нефти в 3 раза меньше, чем в условиях положительных температур. Здесь основную роль играет испарение со снежной и ледяной поверхности – 50-80% и фотоокисление – 15-35%. Пятна нефти нарушают термическое состояние снега и льда, тем самым усиливая их таяние. Благодаря этому образуются проталины, препятствующие распространению нефти. Прекращение растекания нефти и ее локализация будут происходить также за счет увеличения ее вязкости при низких температурах. Лед способен захватывать нефть с поверхности воды в количестве до 25% собственной массы и во время ледохода переносить нефтепродукты на большие расстояния. Таким образом, льды могут очищать районы загрязнения и загрязнять вторично гидросферу в районах таяния льда [26].

Наибольшая опасность устойчивого загрязнения почв нефтепродуктами может создаваться в Тимано-Печорском и Западно-Сибирском бассейнах, где условия разложения химических веществ в почвах крайне неблагоприятны. Широкое развитие здесь получили процессы мерзлотного оглеения, тиксотропии, криогенной ретинизации техногенных органических веществ и метаморфизации солевых растворов при высокой способности оторфованных горизонтов к поглощению токсических нефтепродуктов и продуктов их распада.

Наименьшая опасность загрязнения почв нефтью складывается в Каракумском нефтегазоносном бассейне, особенно в районах распространения достаточно увлажненных лугово-сероземных почв. Эти районы имеют высокую энерго- и влагообеспеченность с преобладанием почв легкого механического состава и окислительных условий, что способствует быстрому разложению загрязняющих веществ до нетоксичных органических и минеральных соединений или полной минерализации продуктов нефтедобычи.

На территории Русской равнины в районе Днепровско-Припятского нефтегазоносного месторождения наибольшей угрозой



загрязнения подвержены подзолистые и дерново-подзолистые почвы, наименьшей – черноземы, где оптимальные условия тепла и влаги способствуют разложению и очищению почв от нефтепродуктов.

На основе имеющихся в настоящее время многочисленных экспериментальных данных и анализа природных особенностей различных типов почв России и стран СНГ можно сделать вывод о том, что опасность остаточного накопления нефтепродуктов в почвенном покрове возрастает с юга на север, а в пределах отдельных биоклиматических зон и провинций – от песчаных почв к суглинистым и глинистым, от автоморфных почв к гидроморфным, от распаханых почв к целинным [1; 5; 6; 7; 15; 18]. В условиях однородного химического состава и одинаковой мощности техногенного потока устойчивость почв к загрязнению нефтью и нефтепродуктами определяется ландшафтно-геохимической обстановкой и буферностью всей экосистемы.

В холодных районах тундры и севера тайги способность почвы к самоочищению очень низкая. При переходе к таежно-лесным районам она несколько повышается, а в лесостепных и степных – становится высокой, так же как и в полупустынных и пустынных районах. Условно приняты следующие скорости самоочищения для нефтезагрязненных почв разных природных зон при одинаковом одноразовом уровне загрязнения (5000 мг/кг) нефтью среднего состава (плотность 0,85-0,87) [19]:

<i><b>Скорость самоочищения</b></i>	<i><b>Время</b></i>
Высокая	до 5 лет
Средняя	до 10 лет
Низкая	до 30 лет и более

Как правило, выделяют три основных этапа процесса самоочищения почв от нефтяного загрязнения (цит. по [11]):

➤ Первый этап трансформации нефти начинается сразу же после загрязнения и длится в среднем около полутора лет. При этом наблюдаются вымывание и проникновение нефти в глубь почвенной толщи, испарение легких фракций, окисление соединений нефти атмосферным кислородом, фотохимическое разложение углеводов. Происходят процессы разрушения метано-нафтовых фракций, вследствие чего увеличивается доля смолистых веществ. Полициклические ароматические углеводороды в этот период достаточно устойчивы, только частично разрушаются при

окислении и в результате протекания фотохимических процессов. Следует подчеркнуть, что микробиологическая активность почв подавлена в силу острого токсического действия подвижных компонентов нефти. На данном этапе содержание нефти в почве может снизиться на 40-50%.

➤ Второй этап трансформации длится в среднем 3-4 года. При этом скорость процессов деструкции соединений нефти снижается. Возрастает численность микроорганизмов (до 25 раз), способных разрушать углеводороды. Происходит разложение самых токсичных метано-нафтовых фракций; относительное содержание наиболее устойчивых соединений нефти возрастает.

➤ Третий этап начинается в среднем через 4,5-5 лет после загрязнения. На этой стадии в деструкции нефти принимает участие широкий спектр различных групп микроорганизмов. Начинается разложение наиболее устойчивых и наименее токсичных смолисто-асфальтеновых компонентов, которые в целом трансформируются за 10-12 лет.

Необходимо подчеркнуть, что длительность этапов самоочищения почв от нефти в значительной степени обусловлена масштабом загрязнения и природно-климатическими условиями территорий. Так, например, в почвах сухих субтропиков содержание легких фракций нефти за 3 месяца снизилось на 50% во многом благодаря высокой интенсивности процессов испарения; при этом около 40% углеводородов осталось на месте в виде нерастворимых продуктов метаболизма в силу отсутствия выноса за пределы почвенного профиля с водными потоками. В гумидной зоне южной тайги наблюдаются совершенно иные закономерности: потери углеводородов за 3 месяца составили около 70% в условиях невысокого испарения за счет выноса с водными потоками; в процессе гумификации участвовало не более 20% углеводородов нефти. То есть в данном случае компоненты нефти не разложились,

а мигрировали в сопредельные природные среды, загрязняя их.

Весьма интересны результаты многолетних наблюдений за загрязнением почв нефтепродуктами в районе аварии, произошедшей 4 марта 1993 г. в 7 км южнее г. Ангарск вблизи с. Еловка Ангарского района Иркутской области на 840 км нефтепровода «Красноярск-Иркутск». Площадь первоначального загрязнения в результате утечки нефти из нефтепровода составила 2,5 га. Нефть частично была откачана, верхний слой грунта снят, вывезен в ка-

рьер и сожжен. В табл. 3.4 представлена динамика средних массовых долей нефтепродуктов в зоне нефтяного пятна и за его пределами. Пробы почв отбирались на расстоянии примерно 1,3 км на восток-юго-восток и 0,6 км на юго-восток от границы пятна.

Таблица 3.4

**Динамика средних содержаний нефтепродуктов (мг/кг)  
в районе аварии 1993 г. вблизи с. Еловка Ангарского района  
Иркутской области [14]**

<i>Год обследования</i>							
<i>1994</i>	<i>1995</i>	<i>2004</i>	<i>2005</i>	<i>2008</i>	<i>2011</i>	<i>2014</i>	<i>2017</i>
<i>Зона нефтяного пятна</i>							
443	5200	24517	3988	713	1332	2249	201
<i>Зона за пределами нефтяного пятна</i>							
–	–	108	–	246	109	57	132
<i>Фон 85</i>							

Таблица 3.5

**Относительная степень повреждения почв,  
содержащих различные количества нефти [28]**

<b>Степень повреждения</b>	<b>Содержание нефти в почве, мг/кг сухой почвы</b>
Легкая – умеренная: некоторое уменьшение роста растительности, если не принимать никаких мер; временное повреждение	5000-20 000
Умеренная – высокая: только некоторые растения нормально развиваются, можно восстановить почву в течение трех лет; без рекультивации восстановление займет в 2-3 раза больше времени	20 000-50 000
Высокая – очень высокая: нефть пропитывает почву на глубину 10 см, только очень немногие растения выживают; при правильной рекультивации почва может быть восстановлена за 3-5 лет; без этого восстановление занимает 20 лет и более	больше 50 000

Ориентировочная оценка степени повреждения почв при загрязнении нефтью представлена в табл. 3.5 [28].

Нормативы содержания нефтепродуктов в почвах, используемые при рекультивации, различны для земель сельскохозяйственного и несельскохозяйственного назначения. Если содер-

жание нефтепродуктов в почвах сельскохозяйственного назначения составляет 300–1000 мг/кг, то рекультивация должна быть направлена на активизацию почвенных микроорганизмов по деградации углеводов. Если уровень загрязнения достигает 1000–5000 мг/кг, то возникает необходимость замены загрязненного слоя путем удаления последнего, создания рекультивационного слоя способом смешивания загрязненных и чистых слоев почвы, внесения биодеструкторов и т.д.). При содержании нефтепродуктов более 5000 мг/кг рекомендуется рекультивация, приводящая к созданию инженерно-экологических систем [2; 21]. Для земель не сельскохозяйственного назначения выделяют следующие уровни загрязнения: 1000–5000 мг/кг – 1-й уровень, 5000–10 000 мг/кг – 2-й уровень, свыше 10 000 мг/кг – 3-й уровень. Институт геоэкологии РАН для России в нефтедобывающих районах рекомендует считать безопасными уровни загрязнения почвогрунтов нефтепродуктами в лесостепных и степных районах до 10 000 мг/кг. За нижний безопасный уровень загрязнения почв принимают 1000 мг/кг, а рекультивационные работы рекомендуют начинать при содержании нефтепродуктов более 5000 мг/кг [2].

### **3.6. Жизнедеятельность организмов в условиях нефтяного загрязнения**

В районах загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами происходит нарушение нормального функционирования всех компонентов биогеоценозов, а также их целостности: при контакте с нефтью растительность погибает сразу практически полностью сразу, длительное время не восстанавливаясь. Погибают многие виды лишайников, однолетние растения и молодые побеги многолетних, растительный покров заболоченных и болотных типов леса. Существуют сведения о гибели долгомошных и сфагновых березовых насаждений, а также сосняков, расположенных на террасах и гривах. Критическая концентрация нефти в почве для растений составляет 7,5%.

При действии различных концентраций нефти замедляется рост растений, нарушается их дыхание и процесс фотосинтеза, повреждается корневая система и репродуктивные органы, происходят изменения в ассимиляционных тканях, снижается общая способность растения к восстановлению.

В зоне интенсивного загрязнения почти полностью исчезают крупные беспозвоночные животные, снижается численность, выживаемость и миграционная активность мелких животных, а птицы и млекопитающие обычно покидают эти места. При непосредственном контакте нефть губительно действует как на птиц, так и на мелких млекопитающих. При попадании нефти на оперение птиц происходит снижение водоотталкивающей способности и теплоизоляции, в результате чего может наступить их гибель, 2-3 граммов нефти достаточно, чтобы лишить птиц подвижности. Отрицательное действие нефти сильно сказывается на жизнеспособности яиц, что ведет к снижению численности вида. Потомство птиц, испытавших действие нефти в зародыше, часто не появляется на свет или нежизнеспособно.

Самым чувствительным индикатором нефтяного загрязнения является живой напочвенный покров. По степени устойчивости к данному виду загрязнения выделяются три группы травяно-мохового покрова (в порядке снижения): злаки, осоки и ситниковые мхи – типично таежная растительность. К особо чувствительным компонентам относятся подрост древесных растений, зеленые мхи и лишайники.

Вместе с тем отмечаются довольно высокие темпы восстановления исходных растительных сообществ при загрязнении нефтью в пределах северных территорий. Так, на лесоболотных участках уже на четвертый год после аварийного разлива отмечается возобновление березы и травянистой растительности. Среди лесных пород к наиболее устойчивым видам относят сосну, березу, иву и осину.

При исследовании восстановления растительности после нефтяных разливов на северных территориях отмечается ярко выраженный бореальный характер восстанавливающей флоры, сокращение доли кустарников и кустарничков и возрастание роли злаков и разнотравья. Наилучшим образом восстанавливаются осоки и ивовые кустарники. Также хорошо восстанавливаются мхи на увлажненных участках вне прямого контакта с нефтью.

Пионерами зарастания свежих разливов нефти являются водоросли, мхи, осоки, вейники, хвощи; из древесных пород – береза, осина, ива, сосна.

Обследованием старых разливов установлено, что в конечном итоге на их месте возникают растительные сообщества, развивающиеся в направлении формирования исходных. При этом вос-

становление происходит крайне медленно. Растения начинают появляться по мере битуминизации нефти, поселяясь на грунте в местах появления трещин в битумной корке, а их обилие увеличивается по мере роста количества трещин и интенсивности разрушения образованной корки [25].

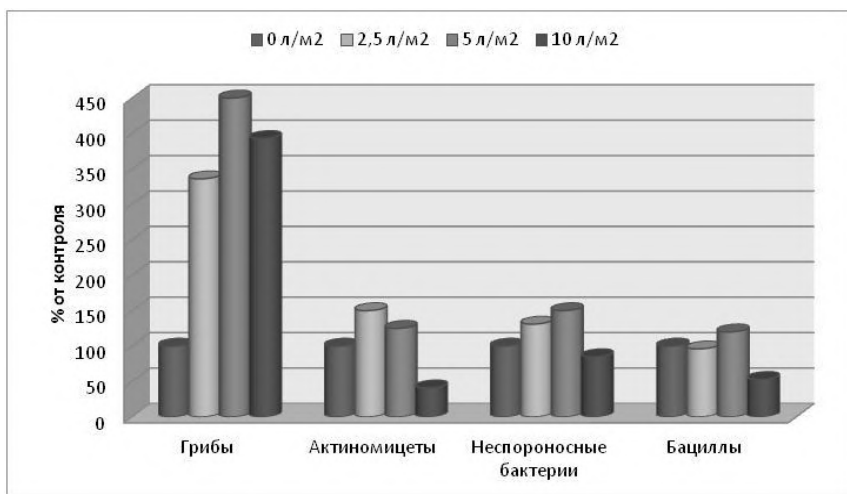
Эволюционно выработанные биолого-экологические свойства березы, осины, сосны, направленные на заселение минерализованных субстратов, позволяют разрабатывать конструктивные приемы рекультивации загрязненных земель. При этом интенсивность заселения древесно-кустарниковых пород на месте разливов повышается механическим удалением нефти и созданием гривного рельефа с помощью землеройной техники. Остатки несобранной нефти при этом перемешиваются с почвой, что исключает образование битумной корки. На перемешанном субстрате активно поселяется лесная растительность, последующее развитие которой осуществляется по схеме развития лесов после пожара. Формирование исходных насаждений ускоряют посадкой лесных культур.

Большую опасность разливы нефти представляют в незамкнутых низинных болотах и озерах, расположенных в пойме рек и на пойменных террасах. В этих местах нефтяное загрязнение выносится в гидросеть и становится опасным для существования биогеоценозов, далеко расположенных от места разлива. Учитывая пространственную связь болотных экосистем между собой, можно предположить, что при сохраняющихся объемах разливов нефти подверженные загрязнению районы в скором времени можно будет исключить из процесса продуцирования биомассы, активизируя тем самым тенденцию накопления углерода в атмосфере. Трудно представить последствия такого явления, но предпосылки к общему снижению биомассы в болотных массивах уже складываются. В связи с этим размещение нефтепроводов на данных территориях необходимо допускать только в исключительных ситуациях. Во всех случаях предпочтительнее прокладывать нефтепроводы на суходолах или в районах замкнутых котловин, в которых распространение нефтяного разлива будет сведено к минимуму.

В условиях нефтяного загрязнения почв происходят глубокие изменения в структуре и функциях комплекса почвенных микроорганизмов, что проявляется в изменении численности и видового состава последних, а следовательно, и в уровне микробиологической активности почв. Проведенные нами исследования [23] показывают, что загрязнение почвы нефтью способствует домини-

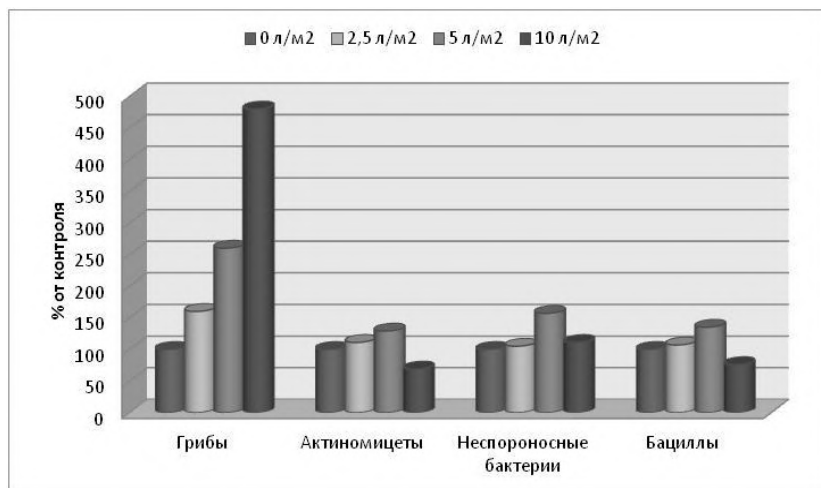
нантному развитию определенных групп и видов микроорганизмов, устойчивых к действию загрязняющих веществ, и угнетению чувствительных видов. Наблюдается увеличение обилия грибов, интенсивности образования органов спороношения у бактерий рода *Penicillium*; появляются фитопатогенные грибы рода *Fusarium* и рода *Alternaria*. При высокой степени загрязнения снижается общая численность актиномицетов, при этом увеличивается доля стерильных актиномицетов; падает общая численность бактерий, но при этом растет численность отдельных видов. Нефть в почве способствует доминантному развитию углеводородокисляющих бактерий, в том числе рода *Bacillus*, и угнетению чувствительных видов. То есть происходит нарушение функциональной целостности микробиоты, обеспечивающей устойчивость сложившегося в почве микробиоценоза, что приводит в конечном итоге к его частичной или полной деградации [24].

Так, в ходе проведенных нами исследований дерново-подзолистой почвы, загрязненной сырой нефтью, выявлена тенденция значительного возрастания общей численности грибов по мере увеличения дозы нефти до  $10 \text{ л/м}^2$ . Максимальный рост (в 4,5 раза) отмечен при дозе нефти  $5 \text{ л/м}^2$  через 4 недели после загрязнения (рис. 3.3). Численность актиномицетов и бактерий увеличивается по сравнению с контролем до уровня загрязнения  $5 \text{ л/м}^2$ , а затем резко падает.



**Рис. 3.3. Динамика численности микроорганизмов в дерново-подзолистой почве (Московская обл.) в зависимости от дозы нефти через 4 недели после загрязнения**

В черноземе типичном выявленные для дерново-подзолистой почвы закономерности в целом сохраняются. Однако максимальный рост численности грибов (в 4,8 раза) отмечен при дозе нефти 10 л/м<sup>2</sup> через 4 недели после загрязнения (рис. 3.4).



**Рис. 3.4. Динамика численности микроорганизмов в черноземе типичном (Курская обл.) в зависимости от дозы нефти через 4 недели после загрязнения**

Увеличение численности микроорганизмов в двух различных типах почв при загрязнении нефтью объясняется как увеличением питательной среды, так и сдвигом значений pH, нейтральными значениями. Так, значение pH (H<sub>2</sub>O) в дерново-подзолистой почве при максимальной дозе нефти увеличилось с 4,2 до 5,7; в черноземе типичном с 6,4 до 6,8. При этом многочисленными исследованиями показано, что микробиологическое разложение углеводов достигает максимальной интенсивности при значениях pH, близких к нейтральным, так как данные параметры являются оптимальными для жизнедеятельности почвенной микрофлоры.



Весьма интересен тот факт, что в изучаемых почвах двух типов среди бактерий рода *Bacillus* доминантами выступают *Bac. idosus* и *Bac. megaterium*.

В дерново-подзолистой незагрязненной почве различные виды бактерий рода *Bacillus* по численности располагаются в следующей последовательности: *Bac. idosus*  $\geq$  *Bac. megaterium*  $>$  *Bac. agglomeratus*  $\geq$  *Bac. cereus*  $>$  *Bac. asterosporus*  $>$  *Bac. virgulus*  $\geq$  *Bac. mesentericus trevisan*.

В дерново-подзолистой загрязненной почве (дозы нефти 5 и 10 л/м<sup>2</sup>) численность *Bac. megaterium* начинает превалировать над численностью *Bac. idosus*.

В черноземе типичном закономерность имеет следующий вид:

незагрязненная почва: *Bac. megaterium*  $>$  *Bac. idosus*  $>$  *Bac. mesentericus trevisan*  $>$  *Bac. cereus*  $>$  *Bac. asterosporus* = *Bac. virgulus*  $>$  *Bac. agglomeratus*;

загрязненная почва: *Bac. megaterium*  $>$  *Bac. idosus*  $>$  *Bac. cereus*  $>$  *Bac. mesentericus trevisan*  $>$  *Bac. virgulus*  $>$  *Bac. asterosporus*  $>$  *Bac. Agglomeratus* [24].

Под влиянием загрязнения нарушается репродуктивная функция актиномицетов, что выражается в увеличении доли их стерильных форм.

Фитопатогенные грибы рода *Fusarium* и рода *Alternaria* начинают диагностироваться в дерново-подзолистой почве при дозе нефти 2,5 л/м<sup>2</sup>, а в черноземе типичном при 5 л/м<sup>2</sup>. При увеличении степени загрязнения их численность возрастает (табл. 3.6).

Таблица 3.6

Количество стерильных актиномицетов  
и фитопатогенных грибов в почве (доля, %), глубина 0-25 см,  
2 и 8 недель после загрязнения [23]

Доза нефти, л/м <sup>2</sup>	Стерильные актиномицеты		Фитопатогенные грибы, род			
			<i>Fusarium</i>		<i>Alternaria</i>	
	2 нед.	8 нед.	2 нед.	8 нед.	2 нед.	8 нед.
<i>Дерново-подзолистая почва (Московская обл.)</i>						
0	8	6	—		—	
2,5	15	12	5	7	3	3
5	18	23	10	7	8	10
10	30	37	38	44	19	27
НСП <sub>0,95</sub>	1,3	1,2	1,0	1,0	1,7	1,3

<i>Чернозем типичный (Курская обл.)</i>						
0	–		–		–	
2,5	–		–		–	
5	12	14	3	4	5	8
10	16	19	22	19	11	12
НСП <sub>0,95</sub>	1,5	0,8	1,1	1,0	1,0	0,7

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

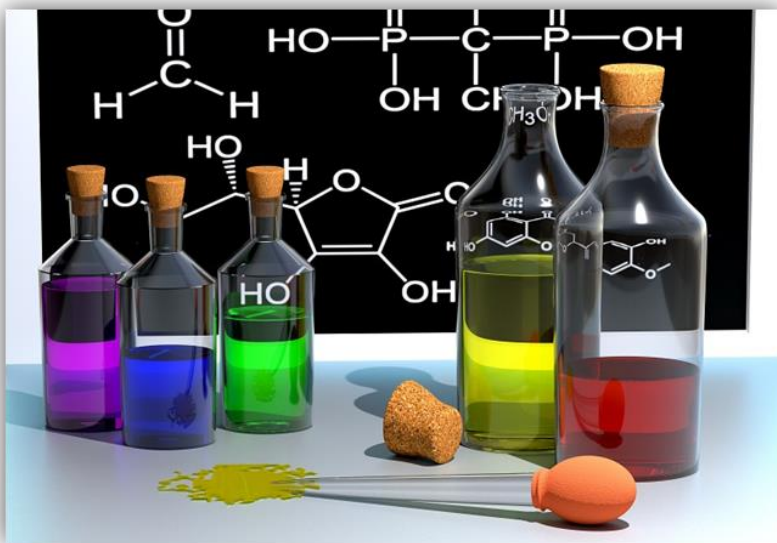
1. Дайте определение нефти и нефтепродуктов. Основные физические и химические свойства нефти.
2. Из каких соединений состоит сырая нефть? Фракционный состав нефти?
3. Дайте краткую физико-химическую характеристику основных групп углеводов, входящих в состав нефти.
4. Перечислите основные источники загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.
5. Какими соединениями обусловлена острая и хроническая токсичность нефти?
6. Экологические последствия загрязнения природных сред нефтью и нефтепродуктами.
7. Оценка состояния водных объектов в условиях загрязнения нефтью и нефтепродуктами.
8. Влияние нефтяного загрязнения на состояние почв.
9. Трансформация компонентов нефти в почвах в зависимости от природно-климатических условий.
10. Скорость и основные этапы самоочищения почв от нефтяного загрязнения.
11. Жизнедеятельность растительных и животных сообществ в условиях нефтяного загрязнения.
12. Состояние микробиоценозов в нефтезагрязненных почвах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 3

1. Ахмедов А.Г., Ильин Н.П., Исмаилов Н.М. и др. Особенности деградации тяжелой нефти в светлых серо-коричневых почвах сухих субтропиков Азербайджана // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. – М.: Наука, 1982. – С. 217-227.
2. Голованов А.И. Рекультивация нарушенных земель / А.И. Голованов, Ф.М. Зимин, В.И. Сметанин. – М.: Колос, 2009. – 325 с.

3. Дибирова З.Ю. Воздействие объектов нефтедобывающего и трубопроводного комплекса Дагестана на почвенно-растительный покров: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Махачкала, 2001. – 23 с.
4. Демиденко А.Я., Демурджан В.М. Пути восстановления нефтезагрязненных почв черноземной зоны Украины // Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. – М.: Наука, 1988. – С. 197-206.
5. Ежегодник загрязнения почв Советского Союза токсикантами промышленного происхождения. – ИЭМ. – Обнинск, 1990. – № 4226-87 от 13.03.87. № 4233-87 от 30.10.87.
6. Ильин Н.П., Калачникова И.Г., Каркишко Т.И. и др. Наблюдения за самоочищением почв от сырой нефти в средней и южной тайге // Добыча полезных ископаемых и геохимия природных экосистем. – М.: Наука, 1982. – С. 245-249.
7. Калачникова И.Г., Масливец Т.А., Базенкова Н.М. и др. Влияние нефтяного загрязнения на экологию почв и почвенных микроорганизмов // Экология и популяционная генетика микроорганизмов. – Свердловск: УНЦ АН СССР, 1987. – С. 23-26.
8. Кортэ Ф., Бахадир М., Клайн В., Лай Я.П. и др. Экологическая химия. Основы и концепции. – М.: Мир, 1997. – 396 с.
9. Магомедгаджиева Д.Н. Токсическое воздействие среды на некоторые показатели липидного обмена и системы антиоксидантной защиты рыб: автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Махачкала, 2002. – 22 с.
10. Максименко О.Е., Червяков Н.А., Каркишко Т.И. и др. Динамика восстановления растительности антропогенно нарушенного сфагнового болота на территории нефтепромысла в Среднем Приобье // Экология. – 1997. – № 4. – С. 243-247.
11. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия: учебник. – М.: Изд-во Московского университета, 2013. – 304 с.
12. Назаров А.В. Влияние нефтяного загрязнения почвы на растения // Вестник Пермского университета. Сер. Биология. – 2007. – Вып. 5 (10). – С. 134-141.
13. Нефтепродукты. Термины и определения. – ГОСТ 26098-84 (с Изменением № 1, январь 2001 г.).
14. О состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2017 году // Государственный доклад. – М.: Минприроды России. НПП «Кадастр», 2018. – 888 с.
15. Оборин А.А., Колесникова Н.М., Масливец Т.А., Базенкова Е.И. Трансформация нефтяных углеводородов почв, загрязненных нефтью // Влияние промышленных предприятий на окружающую среду. – Пушкино, 1984. – С. 189-240.
16. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.

17. Панов Г.Е., Петряшин Л.Ф., Лысяной Г.Н. Охрана окружающей среды на предприятиях нефтяной и газовой промышленности. – М.: Недра, 1986. – 244 с.
18. Пиковский Ю.И., Солнцева Н.П. Геохимическая трансформация дерново-подзолистых почв под влиянием потоков нефти // Техногенные потоки вещества в ландшафтах и состояние экосистем. – М.: Наука, 1981. – С. 149-154.
19. Почва, очистка населенных мест, бытовые и промышленные отходы. Ориентировочные допустимые концентрации (ОДК) нефти и нефтепродуктов в почвах // Федеральные санитарные правила и гигиенические нормативы. – М., 1995.
20. Солнцева Н.П., Никифорова Е.М. Оценка влияния добычи нефти на почвы Пермского Прикамья: Труды V Всесоюзного совещания «Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах», Обнинск, 1987; Ленинград: Гидрометеиздат, 1989. – С. 313-322.
21. Тесля А.В., Галактионова Л.В., Васильченко А.С., Елисеева М.В. Оценка степени загрязнения типичных и южных черноземов Предуралья нефтепродуктами // Вестник ОГУ. – 2013, июнь. – № 6 (155). – С. 92-95.
22. Трофимов С.С., Титлянова А.А., Клевенская И.Л. Системный подход к изучению процесса почвообразования в техногенных ландшафтах // Почвообразование в техногенных ландшафтах. – Новосибирск: Наука, 1979. – С. 3-18.
23. Черных Н.А., Баева Ю.И. Микробиоценозы почв в условиях нефтяного загрязнения // Экологическая химия, 2018. – № 27(4). – С. 182-187.
24. Черных Н.А., Баева Ю.И. Изменение численности и видового состава бактерий в нефтезагрязненных почвах // Экологическая химия, 2018. – № 27(5). – С. 246-252.
25. Черных Н.А., Сидоренко С.Н. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере: монография. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.
26. Экологические проблемы регионов России. – М., 1999.
27. Freedman W., Hutchinson T.C. Physical and biological effects of experimental crude oil spills on Low Arctic tundra in the vicinity of Tuktoyaktuk, N.W.T. Canada // Canad. J. Bot. – 1976. – Vol. 54. – № 19. – P. 2219-2230.
28. McGill W.B. Soil restoration following oil spills. A review // J. Can. Petrol. Technol. – 1977. – Vol. 16. – № 2. – P. 56-64.



URL: <https://pixabay.com/ru/>

## Глава 4. ТОКСИЧНЫЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ



**Органические вещества** – химические соединения, в состав которых входит углерод (за исключением карбидов, угольной кислоты, карбонатов, оксидов углерода и цианидов). Относятся к самому многочисленному классу химических соединений. Многообразие органических соединений обусловлено способностью углерода образовывать цепочки из атомов посредством высокостабильной углерод-углеродной связи. При этом связь углерод-углерод может быть одинарной, двойной и тройной. Увеличение крат-

ности углерод-углеродной связи сопровождается возрастанием её энергии, то есть стабильности.

Для органических веществ свойственно наличие явления изомерии (изомеры – соединения, имеющие один и тот же состав и молекулярную массу, но обладающие различными физико-химическими свойствами) и существование гомологических рядов (гомологи – соединения, в ряду которых формула любых двух соседей отличается на одну и ту же группу – гомологическую разницу  $\text{CH}_2$ ).

Основной принцип классификации органических веществ заключается в том, что физические и химические свойства органического соединения определяются двумя основными критериями – строением углеродного скелета соединения и его функциональными группами.

В зависимости от природы углеродного скелета органические соединения можно разделить на:

➤ **ациклические** (соединения, молекулы которых не содержат циклов, а представляют собой «открытые» цепи. Их называют также алифатическими):

- предельные – алканы (насыщенные алифатические углеводороды, парафины) – углеводороды, содержащие максимально возможное число атомов водорода и образующие гомологический ряд с общей формулой  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ ;

- непредельные – углеводороды, в молекулах которых между атомами углерода имеются двойные или тройные связи;

➤ **циклические** (соединения, в которых присутствует три или более связанных атомов, образующих кольцо):

- карбоциклические (соединения, содержащие циклы с отсутствием каких-либо других атомов, помимо атомов углерода):

- алициклические (не имеют ароматической системы);

- ароматические\* (имеют ароматическую систему – систему сопряженных двойных связей);

- гетероциклические (соединения, содержащие циклы, в состав которых наряду с углеродом входят и атомы других элементов).

\* *Ароматичность* – особое свойство ряда химических соединений, благодаря которому сопряжённое кольцо ненасыщенных связей проявляет аномально высокую стабильность.

Среди органических веществ, представляющих опасность для окружающей среды и здоровья человека, наибольшее распространение и известность получили полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД), полихлорированные дибензофураны (ПХДФ), полихлорированные бифенилы (ПХБ), поливинилхлорид (ПВХ), детергенты (синтетические поверхностно-активные вещества – СПАВ), фенол и его производные, бензол, толуол, ксилол, формальдегид, метанол и многие другие.

*Синтетические поверхностно-активные вещества* (СПАВ) – это большая группа различных по своей структуре соединений, относящихся к разным классам. СПАВ понижают поверхностное натяжение воды за счет способности адсорбироваться на поверхности раздела фаз. Используются главным образом в качестве моющих средств.

В зависимости от проявляемых при растворении в воде свойств выделяют следующие группы данных соединений:

- анионные – в результате ионизации функциональные группы образуют в растворе отрицательно заряженные органические ионы, обуславливающие поверхностную активность;
- катионные – в результате ионизации функциональные группы образуют в растворе положительно заряженные органические ионы, обуславливающие поверхностную активность;
- неионогенные – практически не образуют в водном растворе ионов;
- амфолитные – в зависимости от условий образуют в водном растворе либо анионоактивные, либо катионоактивные вещества.

В отдельную группу выделяют высокомолекулярные (полимерные) СПАВ, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев, каждое из которых имеет полярные и неполярные группы.

Попадая в водные объекты, СПАВ вызывают пенообразование, изменяют органолептические свойства воды и нарушают кислородный режим водоемов и водотоков. Они препятствуют разложению сложных искусственных соединений и оказывают ингибирующее действие на процесс нитрификации, что приводит к накоплению в воде высокотоксичных нитритов. Присутствие в воде СПАВ обуславливает перераспределение находящихся в ней химических и биологических загрязнителей – переход их из всего объема воды в тонкую пленку на поверхности. Кроме того, входя-

щие в состав СПАВ фосфаты, усиливая рост водных растений, могут привести к эвтрофикации водоемов.

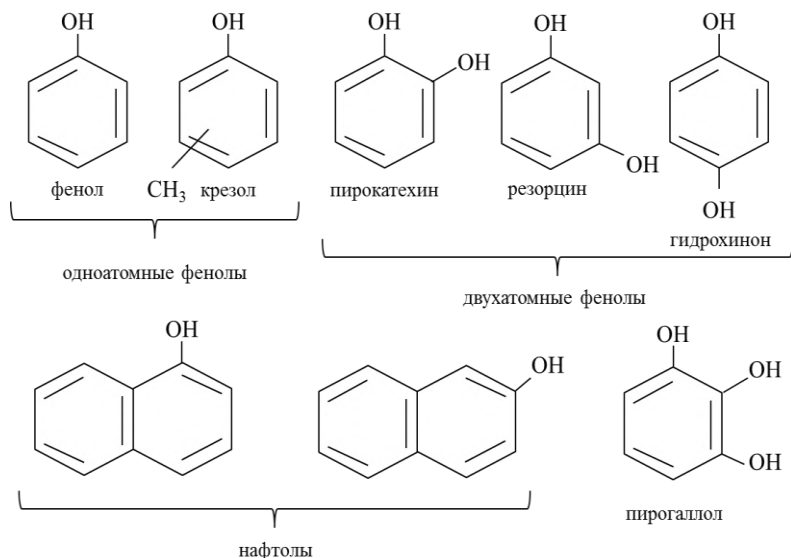
Несмотря на то что СПАВ не являются высокотоксичными веществами, их воздействие на гидробионтов весьма значительно. Например, выявлено, что данные вещества разрушают слизистую оболочку у рыб, ингибируют способность моллюсков фильтровать воду, замедляют рост и развитие многих видов водной фауны. СПАВ повышают проницаемость клеточных мембран и тем самым нарушают транспорт веществ, необходимых для нормальной жизнедеятельности организмов, и ускоряют поступление в клетку других токсикантов [6].

*Бензол*  $C_6H_6$  – простейший ароматический углеводород, бесцветная жидкость, поступающая в окружающую среду с выбросами в атмосферу и сточными водами химических предприятий, предприятий по производству пластмасс, лаков, красок и др. В атмосферном воздухе основные источники бензола – продукты сгорания и испарения нефтепродуктов и ряда органических веществ. В быту основной источник бензола – табачный дым. Бензол обладает высокой токсичностью. Кроме канцерогенного, мутагенного и тератогенного действия вызывает отравления, вплоть до смертельных случаев.

Источниками поступления в окружающую среду *толуола*  $C_6H_5CH_3$  и *ксилола*  $C_6H_4(CH_3)_2$  являются сточные воды предприятий химической и нефтеперерабатывающей промышленности. Толуол относят к ядам общетоксического действия, ксилол обладает эмбриотропным действием.

*Фенолы* – органические соединения, в молекулах которых гидроксильные группы связаны с бензольным ядром.





Фенолы делят на две группы – летучие и нелетучие. Летучие фенолы – моногидроксипроизводные бензола, перегоняющиеся с водяным паром. Обычно к ним относят фенол, метилфенолы (крезолы), диметилфенолы (ксиленолы), этилфенолы, гваякол, монохлорфенолы и некоторые другие производные фенола с небольшими алкильными радикалами или другими заместителями. Нелетучие фенолы – резорцин, пирокатехин, гидрохинон, пирогаллол и другие многоатомные фенолы.

Фенолы поступают в природную среду преимущественно в результате деятельности коксохимических и металлургических заводов, предприятий мебельной и кожевенной промышленности, а также производства пластмасс, клеев, фенолформальдегидных смол и т.д. Фенолы относят к ядовитым, высокоопасным для живых организмов веществам.

Метанол  $\text{CH}_3\text{OH}$  – простейший одноатомный спирт (метильный), бесцветная ядовитая жидкость. В больших количествах его используют для получения формальдегида, который, в свою очередь, применяется при производстве карбамидоформальдегидных и фенолформальдегидных смол. Метанол широко используют в лакокрасочной промышленности для изготовления растворителей при производстве лаков. Кроме того, его иногда применяют в качестве добавки к жидкому топливу для двигателей внутреннего

сгорания. Метанол относится к опаснейшим ядам. Так, приём внутрь порядка 10 мл метанола может привести к тяжёлому отравлению и, как следствие, к слепоте. Особая опасность метанола обусловлена тем, что по запаху и вкусу он практически неотличим от этилового спирта, из-за чего и происходят случаи его употребления внутрь. Для наиболее легкой формы отравления характерны следующие симптомы: головная боль, общая слабость и недомогание, тошнота, рвота, озноб.

*Формальдегид*  $ОСН_2$  производится для получения различного вида вяжущих материалов. Он содержится в древесноволокнистых и древесно-стружечных плитах, виниловых и других самоклеящихся обоях, напольных покрытиях, пластике, выхлопных газах автомобилей, табачном дыму и др. Вызывает аллергические реакции, головную боль, слепоту; имеются сведения о его канцерогенности и негативном действии на нервную систему.

*Поливинилхлорид (ПВХ)* – получают из винилхлорида ( $C_2H_3Cl$ ) путём полимеризации. Винилхлорид относится к канцерогенам и официально признан веществом первой группы опасности. Большую опасность для здоровья человека представляют изделия из ПВХ: половые покрытия, окна, двери, жалюзи, скатерти, посуда, игрушки и др. Продолжительное воздействие высоких концентраций винилхлорида может вызвать смерть из-за паралича центральной нервной системы и остановки дыхания. Следует иметь в виду, что газ тяжелее воздуха и может вызвать удушье в плохо проветриваемых или замкнутых помещениях.

#### **4.1. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ) 2001 года**

Стойкие органические загрязнители (СОЗ), английский вариант persistent organic pollutants (POP) – общее наименование токсичных органических соединений различных классов и структуры, крайне медленно разлагающихся в естественных условиях, способных мигрировать на большие расстояния и накапливаться в тканях живых организмов и объектах окружающей среды. К ним относится группа синтетических соединений, применяемых в сельском хозяйстве в качестве пестицидов, используемых в промышленности или образующихся самопроизвольно в качестве побочных продуктов сгорания или промышленных процессов. Стой-

кие органические загрязнители обладают токсичными свойствами, проявляют устойчивость к разложению, характеризуются биоаккумуляцией и являются объектом трансграничного переноса по воздуху, воде и мигрирующими видами, а также осаждаются на большом расстоянии от источника их выброса, накапливаясь в экосистемах суши и водных экосистемах.

Впервые данное понятие появилось в Стокгольмской конвенции о стойких органических загрязнителях – первом глобальном договоре по запрещению наиболее ядовитых химических веществ, которая была сформулирована и открыта для подписания 23 мая 2001 г. на Конференции полномочных представителей в Стокгольме. Конвенция подписана Россией 22 мая 2002 г. в городе Нью-Йорке (Постановление Правительства Российской Федерации от 18.05.2002 № 320), ратифицирована Федеральным Собранием (от 27.06.2011 № 164-ФЗ).

Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях направлена на окончательное уничтожение ядовитых химических соединений. Во время декларации в 2001 г. в список СОЗ были включены следующие двенадцать соединений [35]:

1. Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ; инсектицид, устойчив к разложению, накапливается в пищевой цепи, токсичен для многих организмов, подавляет репродуктивную функцию хищных птиц) – *приложение В*;

2. Альдрин (пестицид-инсектицид, оказавшийся токсичным для рыб, птиц и человека) – *приложение А*;

3. Дильдрин (пестицид, производное альдрина; в почве альдрин быстро превращается в дильдрин, который имеет период полувыведения из почвы 5 лет, в отличие от 1 года для альдрина) – *приложение А*;

4. Эндрин (пестицид – инсектицид и дератизатор; высокотоксичен для рыб) – *приложение А*;

5. Хлордан (инсектицид против термитов, оказавшийся токсичным для рыб, птиц; у человека воздействует на иммунную систему, потенциальный канцероген) – *приложение А*;

6. Мирекс (инсектицид против муравьев и термитов, не токсичен для человека, но является потенциальным канцерогеном) – *приложение А*;

7. Токсафен (инсектицид против клещей, является потенциальным канцерогеном) – *приложение А*;

8. Гептахлор (инсектицид, применялся против почвенных насекомых, оказался токсичен для птиц; потенциальный канцероген) – *приложение А*;

9. Гексахлорбензол (ГХБ) (пестицид-фунгицид, воздействует на репродуктивные органы) – *приложения А и С*;

10. Полихлорированные бифенилы (ПХБ) – *приложения А и С*;

11. Полихлордибензодиоксины (ПХДД) – *приложение С*;

12. Полихлордibenзофураны (ПХДФ; дибензофураны по структуре очень похожи на диоксины и многие их токсические эффекты совпадают) – *приложение С*.

Данный список включает в себя хлорсодержащие органические вещества – пестициды (п. 1-9); промышленные химические вещества (п. 10) и побочные продукты (п. 11 и 12). В настоящее время производство и применение практически всех СОЗ из этого списка, за исключением ДДТ, запрещено. Существуют некоторые исключения, например, в отношении ДДТ (противомаларийный инсектицид) для Индии, некоторых стран Африки, Центральной и Южной Америки.

С момента вступления Стокгольмской конвенции в силу в 2004 г. под юрисдикцию этого соглашения включено уже 14 новых веществ:

1. Альфа-гексахлорциклогексан (побочный продукт при производстве линдана; опасный отход, обладающий высокой токсичностью) – *приложение А*.

2. Бета-гексахлорциклогексан (побочный продукт при производстве линдана; опасный отход, обладающий высокой токсичностью) – *приложение А*.

3. Хлордекон (пестицид) – *приложение А*.

4. Гексабромдифенил (антипирен – ингибитор горения) – *приложение А*.

5. Тетрабромдифениловый эфир и пентабромдифениловый эфир (антипирен – ингибитор горения) – *приложение А*.

6. Гексабромбифениловый эфир и гептабромбифениловый эфир (антипирен – ингибитор горения) – *приложение А*.

7. Линдан (пестицид) – *приложение А*.

8. Пентахлорбензол (непреднамеренный побочный продукт) – *приложения А и С*.

9. Перфтороктановая сульфоновая кислота, ее соли и перфтороктановый сульфонилфторид (используются при производстве противопожарной пены, ковров, кожаной одежды, текстиля,

обивочной ткани, бумаги, лакокрасочных материалов, пестицидов и т.д.) – *приложение В*.

10. Эндосульфан (пестицид).

11. Гексабромциклододекан (антипирен – ингибитор горения).

12. Гексахлорбутадиен (пестицид).

13. Пентахлорфенол (пестицид).

14. Полихлорированные нафталины (образуются в процессе термической переработки отходов).

Три последних вещества были добавлены в список Конвенции на седьмой Конференции Сторон в 2015 г.

В соответствии с планируемыми по отношению к СОЗ мерами (ликвидация, ограничение распространения, применение наилучших технологий) все СОЗ можно разделить на три группы:

1. Группа А – ликвидация (пестициды, промышленный продукт: ПХД и пентахлорбензол);

2. Группа В – ограничение (ДДТ, перфтороктановая сульфоновая кислота – ПФОС);

3. Группа С – непреднамеренное производство (ПХДД, ПХДФ, ГХБ).

Стойкие органические соединения проявляют свою токсичность даже при крайне низких концентрациях. Из-за своей способности занимать межклеточные пространства данные вещества служат причиной многих патологических состояний и процессов. Некоторые виды СОЗ связаны с онкологическими заболеваниями, нарушениями в работе иммунной системы, невролого-психиатрическими расстройствами, репродуктивным дефицитом и расстройствами половой функции, сокращением лактационного периода у кормящих матерей, а также рядом заболеваний, таких как диабет, эндометриоз и др. СОЗ способны проникать в организм развивающегося плода через плаценту, а в организм младенца – с грудным молоком. Даже в сверхнизких концентрациях многие стойкие органические соединения способны нанести необратимый урон состоянию головного мозга и репродуктивных органов ребенка.

Существует ряд критериев для отнесения химического соединения к группе стойких органических загрязнителей:

- стойкость к разложению в окружающей среде;
- способность к переносу на большие расстояния с водными и воздушными течениями;
- способность к накоплению в биологических организмах;

➤ токсичность.

Стойкость СОЗ к разложению обусловлена физико-химическими свойствами этих веществ, зависящими от химической структуры соединения. Если период полураспада химического вещества в воде больше, чем два месяца, период полураспада в почве и донных отложениях превышает шесть месяцев, то соединение может быть отнесено к стойким органическим загрязнителям. Данные, доказывающие факт переноса химического вещества на большие расстояния по воздуху, воде или с помощью мигрирующих видов, являются основанием для отнесения вещества к группе СОЗ. Третьим по значимости является критерий биоаккумуляции. Обнаружение повышенного содержания вещества в диагностических жидкостях человека (в крови или грудном молоке), в тканях наземных и морских млекопитающих также является основанием для рассмотрения соединения в качестве кандидата в СОЗ [57]. Для применения критерия токсичности требуется доказательство неблагоприятных эффектов для здоровья человека или окружающей среды либо указание на потенциальный ущерб для здоровья человека или окружающей среды [2].

В настоящее время СОЗ представляют собой одну из наиболее актуальных угроз здоровью населения и состоянию окружающей среды, в связи с чем решение данной проблемы является сегодня одной из приоритетных экологических задач для всего мирового сообщества.

## 4.2. Пестициды

**Пестициды** (лат. *pestis* «зараза» + *caedo* «убивать») – химические вещества, широко применяемые для защиты растений от различных вредителей; защиты растений от болезней грибкового, бактериального и вирусного происхождения; защиты сельскохозяйственной продукции от повреждения членистоногими и микроорганизмами; для борьбы с сорной растительностью; борьбы с переносчиками инфекционных заболеваний человека и животных, а также с эктопаразитами домашних животных; в качестве регуляторов роста. Самую обширную группу пестицидов как по объемам и ассортименту выпускаемых препаратов (около 40%), так и по масштабам применения (40-50%) составляют гербициды, то есть средства борьбы с сорняками [27].

#### 4.2.1. Классификация пестицидов

*По составу и химическим свойствам выделяют:*

- хлорорганические пестициды (ХОП);
- фосфорорганические пестициды (ФОП);
- карбаматные пестициды (производные карбаминовой кислоты);
- производные хлорфеноксикислот;
- пестициды пиретроидной природы (производные трансхризантемовой кислоты).

В большинстве своем пестициды – сложные соединения, имеющие в своем составе бензольные кольца, а также ряд не входящих в состав колец элементов, таких как хлор, сера, азот, фосфор.

*По способу проникновения, а также по характеру и механизму воздействия на организмы пестициды классифицируют следующим образом:*

- ✓ контактного действия (воздействие происходит непосредственно при соприкосновении);
- ✓ кишечного действия (вызывают отравление и гибель, попадая в организм вместе с пищей);
- ✓ фумигативного действия (проникают и отравляют организм через дыхательную систему);
- ✓ системного действия (проникают во все ткани организма, вызывая его гибель).

*По целевому назначению выделяют следующие группы пестицидов:*

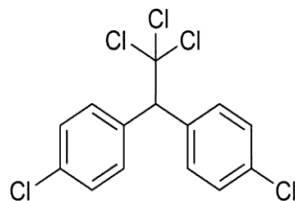
- ❖ акарициды – борьба с клещами;
- ❖ альгициды – борьба с водорослями и сорной растительностью в водоемах;
- ❖ аттрактанты – привлечение насекомых с последующим уничтожением;
- ❖ бактерициды – борьба с бактериями и бактериальными болезнями растений;
- ❖ гербициды – борьба с сорными растениями;
- ❖ десиканты – подсушивание растений перед уборочными работами;
- ❖ дефолианты – удаление листьев растений и ботвы;
- ❖ инсектициды – уничтожение насекомых-вредителей;

- ❖ зооциды – борьба с животными, наносящими вред сельскому хозяйству;
- ❖ моллюскоциды – борьба с моллюсками-вредителями;
- ❖ нематоциды – борьба с почвенными паразитическими червями, и прежде всего с нематодами;
- ❖ регуляторы роста растений – влияние на рост и развитие растений;
- ❖ репелленты – отпугивание насекомых, грызунов;
- ❖ ретарданты – торможение роста растений и повышения устойчивости стеблей к полеганию;
- ❖ родентициды – уничтожение грызунов (относятся к зооцидам);
- ❖ фумиганты (вещества, используемые в газообразном состоянии) – борьба с вредителями и возбудителями болезней;
- ❖ фунгициды – борьба с грибковыми заболеваниями растений;
- ❖ хемотрестерилизаторы – стерилизация вредных насекомых.

#### 4.2.2. Краткая характеристика пестицидов – стойких органических загрязнителей

##### ДДТ (дихлордифенилтрихлорметилметан) – $C_{14}H_9Cl_5$

ДДТ – хлорорганический инсектицид, предназначенный для борьбы с различными насекомыми – переносчиками инфекционных заболеваний. Появился во время Второй мировой войны и был предназначен для борьбы с насекомыми, распространявшими такие болезни, как малярия, лихорадка денге и тиф. Затем препарат стал широко использоваться для самых разнообразных сельскохозяйственных культур. В СССР начали производить и использовать ДДТ с 1946 г.; в 1970 г. он был исключен из списка пестицидов, разрешенных к применению на территории страны. До конца 1980-х гг. ДДТ применяли в некоторых областях России для предотвращения распространения малярии и клещевого энцефалита. В настоящее время использование ДДТ во всех странах запрещено, за исключением его применения в качестве противомале-





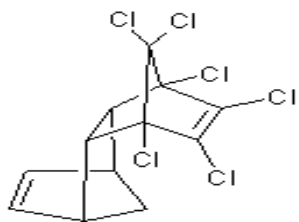
рийного инсектицида в Индии и ряде стран Африки, Центральной и Южной Америки.

ДДТ является инсектицидом наружного действия, то есть вызывающим гибель насекомых при внешнем контакте. Препарат отличается высокой устойчивостью в почве – период полураспада достигает 15 лет (в воздухе до 7 дней). Это вещество обладает очень высокими коэффициентами биоконцентрации: порядка 50 000 для рыб и 500 000 для двустворчатых [59]. Накапливается в тканях млекопитающих (особенно в жировых тканях), в грудном молоке кормящих матерей и в крови новорожденных. Является канцерогеном, мутагеном, эмбриотоксином, нейротоксином, иммунотоксином, вызывает гормональные изменения.

Максимальное остаточное предельное содержание ДДТ в пище, рекомендуемое ВОЗ/ФАО, составляет от 0,02 мг/(кг молочного жира) до 5 мг/(кг мясного жира). Максимальное допустимое остаточное содержание ДДТ в питьевой воде по данным ВОЗ составляет 1,0 мкг/л.

### *Альдрин – $C_{12}H_8Cl_6$*

Альдрин – высокотоксичный хлорорганический пестицид (инсектицид, предназначенный преимущественно для борьбы с такими почвенными вредителями, как блошка длинноусая, проволочники, долгоносик рисовый водяной и саранча). Это вещество используется также для защиты деревянных строений от термитов [59]. Образует целую группу пестицидов, состоящую из его производных. По своей эффективности в борьбе с вредными насекомыми альдрин превосходит ДДТ, а также гексахлоран [8]. Однако, в отличие от них, альдрин не является универсальным инсектицидом, так как действует только на некоторые виды семейств прямокрылых (саранчовых), некоторые виды жуков и несколько десятков видов двукрылых (комаров, мух) [43]. При этом отмечена его высокая эффективность при борьбе с молью.



Альдрин обладает высокой устойчивостью в окружающей среде, не поддается биохимическому разложению. Промышленное производство альдрина начато в 1950 г., широкое использование

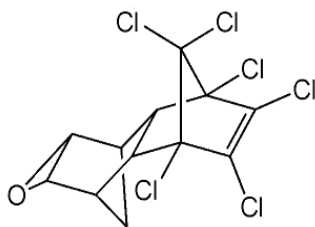
отмечено в 70-е гг. XX в. В настоящее время запрещено производство и применение альдрина во многих странах мира; в России запрет действует с 1972 г. В тканях живых организмов подвергается эпексидированию (превращению двойной связи олефинов в эпексидное кольцо) с образованием дильдрина. Легко метаболизируется в дильдрин как растениями, так и животными. Биодegradация в почвах происходит достаточно медленно, причем вещество прочно связывается с частицами почвы и устойчиво к выщелачиванию в грунтовые воды. Альдрин классифицирован как умеренно стойкое вещество с периодом полураспада в диапазоне 20 дней – 1,6 года.

Альдрин ядовит для человека. По некоторым оценкам, летальная доза для взрослого составляет около 80 мг/кг массы тела. Альдрин влияет на центральную нервную систему; прямые свидетельства его канцерогенного влияния на человеческий организм отсутствуют. Максимальное остаточное предельное содержание в пище, рекомендуемое ФАО/ВОЗ, изменяется от 0,006 мг/кг молочного жира до 0,2 мг/кг мясного жира.

ПДК в воде – 0,002 мг/л, в воздухе – 0,001 мг/м<sup>3</sup>.

### *Дильдрин – C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>6</sub>O*

Дильдрин – хлорорганическое высокотоксичное вещество, необычайно сильный инсектицид. Дильдрин появился в 1948 г. после окончания Второй мировой войны и использовался в основном для борьбы с такими почвенными насекомыми, как блошки длинноусые, проволочники и подгрызающие совки. Разработанный в качестве альтернативы ДДТ, дильдрин оказался весьма эффективным инсектицидом и широко использовался в течение 20 лет, начиная с 1950-х и по начало 1970-х гг. Однако в конце 70-х во многих странах мира наблюдалось постепенное снижение производства, а затем последовал запрет на применение в странах Европы. В СССР дильдрин изначально был включен в список запрещённых веществ [9, 25]. В настоящее время данное вещество запрещено в большинстве стран мира. Однако, несмотря на запрет Стокгольмской конвенции, дильдрин до сих пор производится и применяется в качестве ин-



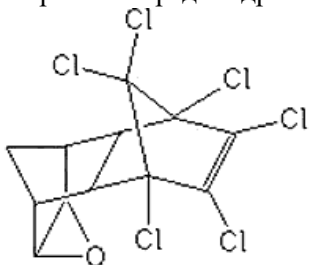
сектицида в Малайзии, Венесуэле, Таиланде, некоторых странах Африки [43]. В Индии дильдрин ограничен в производстве.

Дильдрин отличается высокой устойчивостью в почве – в странах с умеренным климатом имеет период полураспада 3-4 года (в воздухе 4-10 ч) [59].

Дильдрин относится к сильнодействующим ядовитым веществам, поражающим центральную нервную систему (особенно центры блуждающего нерва), печень, почки. Очень токсичен для хладнокровных животных (земноводных, рыб) и насекомых. Для человека чрезвычайно опасен препарат дильдрина в виде аэрозоля, летальная доза (средняя доза вещества, вызывающая гибель всех членов испытываемой группы) при этом резко снижается и достигает значений ЛД<sub>100</sub>, равных 8-9 мг/кг, что по токсичности близко к цианидам. Всасывается преимущественно через кожу. Является липофильным соединением [8], то есть накапливается главным образом в жировой ткани. Обладает мутагенным и тератогенным действием. В основном дильдрин (как и альдрин) влияет на центральную нервную систему; при этом прямые свидетельства его канцерогенного влияния на человеческий организм отсутствуют. Максимальное остаточное предельное содержание дильдрина в пище, рекомендуемое ВОЗ/ФАО, изменяется от 0,006 мг/кг молочного жира до 0,2 мг/кг птичьего жира. Опубликованные критерии качества воды лежат в диапазоне 0,1-18 мкг/л [59].

### Эндрин – $C_{12}H_8Cl_6O$

Эндрин – высокотоксичное хлорорганическое вещество, стереоизомер дильдрина. Более чем в 2 раза токсичнее альдрина и в 10-12 раз ДДТ [8]. Является инсектицидом, который использовался с



50-х гг. XX в. для борьбы с разнообразными сельскохозяйственными вредителями, в основном встречающимися на хлопке, а также на рисе, сахарном тростнике, кукурузе и других культурах. Применялся также в качестве ро-

дентицида. В качестве акарицида использовался для борьбы с черносморозным почковым клещом, против которого все другие препараты неэффективны [25]. В настоящее время запрещен для

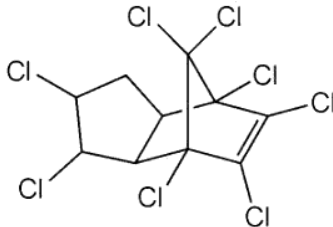
использования во многих странах мира. В России препарат не применялся.

Эндрин очень устойчив в почве – в некоторых случаях период полураспада может достигать 12 лет. Обладает высокой биоаккумулятивной способностью. Так, после непрерывного воздействия эндрина на рыб зарегистрированы значения коэффициентов его аккумуляции в тканях от 14 до 18 000.

Эндрин относится к сильнодействующим ядовитым веществам для теплокровных животных и человека. Очень токсичен для рыб, моллюсков, амфибий и насекомых. Чрезвычайно токсичен для человека при ингаляционном воздействии – так, ЛД<sub>50</sub> (полуметальная доза – средняя доза вещества, вызывающая гибель половины членов испытываемой группы) эндрина в виде аэрозоля равна ЛД<sub>50</sub> синильной кислоты (2 мг/кг). Всасывается через кожу; поражает преимущественно нервную систему. Имеет большой период полувыведения из организма [8].

### *Хлордан – C<sub>10</sub>H<sub>6</sub>Cl<sub>8</sub>*

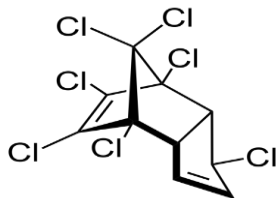
Хлордан – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Впервые был синтезирован в 1945 г. и использовался в основном для борьбы с тараканами, муравьями, термитами и другими домашними вредителями. Применялся также как протравитель семян. В настоящее время использование данного препарата запрещено во многих странах мира.



1,5-6 мкг/л [59]. В отношении хлордана имеются свидетельства его разрушительного влияния на эндокринную и иммунную системы, а также возможного канцерогенного воздействия на человека [58].

### **Гептахлор – $C_{10}H_5Cl_7$**

Гептахлор – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Применялся для борьбы с почвенными насекомыми и термитами, с насекомыми-вредителями хлопка, саранчой и малярийными комарами, а также в качестве инсектицидной добавки к протравителям семян. В настоящее время препарат запрещен во многих странах мира, в России запрет действует с 1986 г.



Относится к несистемным пестицидам кишечного действия. Химически более инертен, чем хлордан.

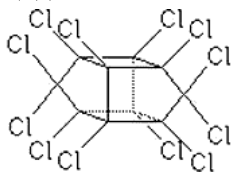
В ходе трансформации веществ в почве, растениях и животных гептахлор преобразуется в гептахлор эпоксид, который в биологических системах более устойчив. Период полураспада гептахлора в почвах умеренной климатической зоны составляет 0,75-2 года. Обладает высокой способностью к биоаккумуляции.

Характеризуется высокой острой и хронической токсичностью (в пределах 60-300 мг/кг). Резко возбуждает, а затем угнетает нервную систему человека, оказывает токсическое действие на ряд органов и систем; всасывается через кожу, является липофильным соединением. Данных о влиянии гептахлора на человеческий организм в настоящее время мало, однозначных доказательств его канцерогенного действия в проведенных исследованиях не приводится.

Максимальное остаточное предельное содержание гептахлора в пище, рекомендуемое ВОЗ/ФАО, изменяется от 0,006 мг/кг молочного жира до 0,2 мг/кг птичьего жира [59].

### **Мирекс – $C_{10}Cl_{12}$**

Мирекс – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Использование мирекса в пестицидных составах началось в середине 50-х гг. XX в. в основ-



ном для борьбы с муравьями. Мирекс применяли также для повышения огнестойкости (антипирена) пластмасс, каучуков, краски, бумаги и электротоваров. Составы технических марок мирекса содержат 95,1% мирекса и 2,58% хлордекона (остальная часть не указывается). В настоящее время данное вещество запрещено к применению во многих странах мира, в России данный препарат не использовался.

Мирекс считается одним из наиболее устойчивых в окружающей среде пестицидов. Его период полураспада в почве достигает 10 лет. Коэффициенты накопления данного вещества в тканях розовой креветки и бычьеголового пимефалеса равны соответственно 2600 и 51400. Благодаря своей относительной летучести Мирекс в состоянии переноситься на большие расстояния.

Острая токсичность Мирекса для млекопитающих носит умеренный характер, но данный препарат токсичен для рыб.

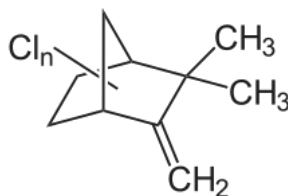
Имеются факты, свидетельствующие о том, что Мирекс может вызывать эндокринные нарушения у человека и, возможно, является потенциальным канцерогеном [59].

### **Токсафен – $C_{10}Cl_{12}$**

Токсафен – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Использовался с 1949 г. в качестве несистематического инсектицида в основном для защиты хлопка, хлебных злаков, фруктов, орехов и овощей, для борьбы с колорадским жуком и вредителями сахарной свеклы и гороха. Препарат применяли также для борьбы с такими эктопаразитами скота, как вши, мухи, клещи, возбудители чесотки и клещи конские. В настоящее время использование данного вещества запрещено во многих странах мира.

Технический токсафен представляет собой сложную смесь более 300 конгенов и содержит 67-60 вес.% хлора.

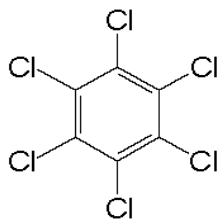
Период полураспада токсафена в почве находится в диапазоне от 100 дней до 12 лет. Многочисленными исследованиями показано, что токсафен обладает высокой токсичностью и аккумулятивной способностью по отношению к водным организмам. Например, в рыбах зафиксированы следующие коэффициенты накопления: в гамбузии 4247, в ручьевой форели 76 000.



Имеются убедительные доказательства того, что токсафен может вызывать эндокринные нарушения у человека. Он канцерогенен для мышей и крыс и представляет собой риск канцерогенных заболеваний у человека [59].

### **Гексахлорбензол (ГХБ) – $C_6Cl_6$**

Гексахлорбензол – высокотоксичное хлорорганическое вещество, фунгицид. Впервые гексахлорбензол был введен в 1945 г. в качестве фунгицида для обработки семян зерновых культур, кроме того, он использовался при изготовлении фейерверков, боеприпасов и синтетического каучука. В настоящее время гексахлорбензол представляет собой главным образом побочный продукт производства большого количества хлорсодержащих веществ, в частности бензолов с низким содержанием хлора, растворителей и некоторых пестицидов. Гексахлорбензол выбрасывается в атмосферу в дымовых газах, образующихся при работе мусоросжигательных и металлургических предприятий. В соответствии со Стокгольмской конвенцией о СОЗ данное вещество запрещено к использованию.



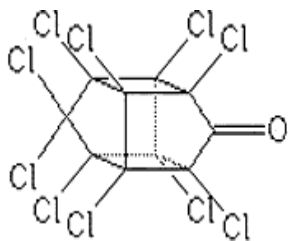
В России препарат применяли до 1991 г. как протравитель семян в смеси с другими фунгицидами злаков для предохранения их от головни.

Термически и химически устойчив. По ряду проведенных оценок период полураспада гексахлорбензола в почве составляет 2,7-5,7 лет, а в воздухе 0,5-4,2 года.

Гексахлорбензол негативно влияет на развитие плода, функционирование печени, центральной нервной и иммунной систем и почек. Нарушает порфириновый обмен, обладает кумулятивным эффектом. Относится к веществам, возможно оказывающим канцерогенное влияние на человека [59].

### **Хлордекон – $C_{10}Cl_{10}O$**

Хлордекон – высокотоксичное хлорорганическое вещество, инсектицид. Обладает также фунгицидным действием в борьбе с мучнистой росой и паршой яблони. Эффективен для борьбы с листогрызущими насекомыми на ряде сельскохозяйственных культур.



зяйственных культур, а также в борьбе с личинками мух и термитами.

Химически сходен с мирексом, атом кислорода кетоновой группы в хлордеконе замещен в мирексе двумя атомами хлора.

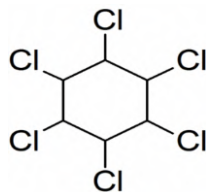
Хлордекон был получен в 1951 г., в период с 1951 по 1975 г. в США было произведено 1,6 млн кг хлордекона. В 1976 г. производство и экспорт технического хлордекона из США были прекращены. Более 90% общего объема хлордекона, произведенного в этот период, было экспортировано в страны Европы, Азии, Латинской Америки и Африки. В настоящее время его применение запрещено.

Хлордекон устойчив в окружающей среде, способен перемещаться на большие расстояния, обладает высокой способностью к биоаккумуляции. Относится к липофильным веществам. Наибольшую опасность представляет для гидробионтов. Обладает острой и хронической токсичностью, нейротоксичен, иммунотоксичен, токсичен для репродуктивной системы, печени и скелетно-мышечной системы [2]. В опытах на животных выявлена высокая онкогенная активность хлордекона [45]. Основной путь поступления в организм – оральный, основной орган-накопитель данного вещества – печень.

### *Линдан – $C_6H_6Cl_6$*

Линдан – инсектицид, общепринятое название гамма-изомера 1, 2, 3, 4, 5, 6 – гексахлорциклогексана (ГХЦГ). Свойствами сильнодействующего инсектицида обладает только гамма-изомер. Широко использовался для борьбы с широким спектром растительноядных и почвенных вредителей, паразитов животных и человека [31]. Если говорить об истории применения линдана, то он был одним из наиболее широко используемых инсектицидов в мире. Его инсектицидные свойства были обнаружены в начале 1940-х гг. Общее количество линдана, использованное в мире с 1950 по 2000 г. для нужд земледелия, животноводства, лесного хозяйства, здравоохранения и для других целей, оценивается примерно в 600 000 т.

Линдан и другие изомеры ГХЦГ отличаются относительной стойкостью в почве и воде, период полураспада в данных природных средах составляет соответственно 1 и 2 года. В водной среде при pH = 5–7 период полураспада линдана составляет 2 года, при





$pH = 9$  – от 43 до 182 дней. Он устойчив к воздействию света – не подвергается прямому фотолизу ни в атмосфере, ни в воде, ни в почве. Линдан очень медленно разлагается под воздействием микроорганизмов; в анаэробной среде разложение происходит быстрее, чем в присутствии кислорода. ГХЦГ длительно сохраняется в почве: через 3 года после обработки в почве обнаруживалось 5% препарата. В водоемы ГХЦГ поступает из почвы с поверхностными стоками и ирригационными водами, из воды мигрирует по водным биологическим цепям [2]. В составе атмосферного воздуха переносится на большие расстояния.

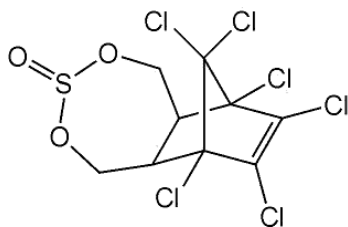
Благодаря своей относительно низкой липофильности ГХЦГ значительно меньше биоаккумулируется, чем другие хлорорганические соединения. Для беспозвоночных и рыб линдан умеренно токсичен, для пчел и других насекомых – высоко токсичен [59].

Воздействие на человека происходит в основном в результате употребления в пищу зараженных растений, животных и продукции животноводства. В ряде исследований показано, что линдан не обнаруживает мутагенного влияния, но оказывает вредное воздействие на эндокринную систему человека.

Препарат в настоящее время запрещен к применению, за исключением случаев его использования в фармацевтических целях против паразитов человека.

### *Эндосульфан – $C_9H_6Cl_6O_3S$*

Эндосульфан – хлорорганический инсектицид широкого спектра действия, существующий в виде двух биологически активных изомеров: альфа- и бета-эндосульфан.



Данное вещество использовали в качестве инсектицида в основном при обработке хлопчатника, кукурузы, масличных и овощных культур, грибов, оливковых деревьев, хмеля,

сорго, табака, какао, чая, кофе, соевых бобов, риса, сахарного тростника, лесного ореха, бобовых, фруктовых и ягодных культур. Эндосульфан был получен в начале 1950-х гг. По оценкам, в 1984 г. ежегодное мировое производство эндосульфана оценивалось в 10 000 тонн. В настоящее время он запрещен по меньшей мере в 60 странах, при этом в прежних видах применения вводятся

замены, а его производство сокращается. Тем не менее, эндосульфан по-прежнему используется в различных регионах мира.

Существует достаточно информации о высокой летучести эндосульфана, подтверждающей способность к переносу в атмосфере на большие расстояния. В водных объектах эндосульфан устойчив к фотолизу; быстрый гидролиз наблюдается только при высоких значениях pH; не подвержен быстрой биodeградации [2].

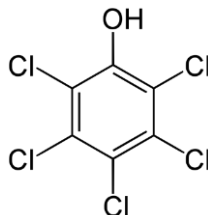
Эндосульфан обладает высокой токсичностью для большинства беспозвоночных и позвоночных, включая человека, причем  $\alpha$ -изомер, как правило, проявляет большую токсичность, чем  $\beta$ -изомер. Эндосульфан проявляет высокую токсичность для водных беспозвоночных и рыбы.

Подтвержденные значения коэффициентов биологического накопления эндосульфана варьируют для рыбы от 1000 до 3000, для водных беспозвоночных – от 12 до 600, и для водорослей – до 3278, то есть потенциал биоконцентрации несколько ниже порогового значения (5000).

Эндосульфан обладает высокой токсичностью для людей и большинства таксонов животных, демонстрируя как острые, так и хронические эффекты при относительно низких уровнях воздействия. Несколько стран пришли к выводу, что эндосульфан обуславливает неприемлемые риски или причиняет неприемлемый ущерб здоровью человека и окружающей среде, и запретили и/или серьезно ограничили его применение. Однако информация о его генотоксичности и его способности вызывать эндокринные нарушения не является на сегодняшний день полностью достоверной [15].

### ***Пентахлорфенол – $C_6Cl_5OH$***

Пентахлорфенол – высокотоксичное органическое вещество, инсектицид (термитцид), фунгицид, избирательный контактный гербицид (дефолиант). Широко использовался также в противообрастающих красках и других материалах (например, в текстиле, чернилах, красках, дезинфицирующих и моющих средствах) в качестве ингибитора ферментации. Хотя точные данные по мировому производству пентахлорфенола неизвестны, его производство в США оценивается в 7 257 тонн/год. В 2010 г. в Мексике произ-



ведено около 7 000 тонн/год, 80% которого экспортировалось. В 1997 г.

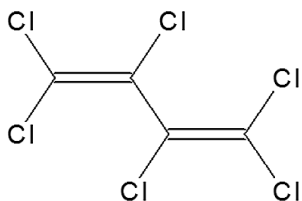
в Китае производилось 10 000 тонн/год. В настоящее время применение данного вещества запрещено во многих странах.

Пентахлорфенол способен к переносу на большие расстояния, обладает высокой токсичностью для живых организмов (особенно для водных организмов) и высокой способностью к биоаккумуляции. Скорость его фоторазложения в воде возрастает с ростом pH: так, при pH 3,3 период полураспада равен 100 ч, а при pH 7,3 – 3,5 ч. Полный распад в почвенных взвешях занимает более 72 суток; другие авторы сообщают о периоде полураспада в почвах, равном 23-178 суток [29].

У людей, имевших многолетний контакт с пентахлорфенолом, находили хлоракне и нарушение липидного обмена, увеличение числа воспалительных заболеваний кожи и подкожной клетчатки, верхних дыхательных путей, возрастание незрелых форм лейкоцитов в крови, увеличение активности холинэстеразы крови, щелочной фосфатазы, уровня гамма-глобулинов и снижение уровня кальция, а также нарушение проводимости по чувствительным волокнам. При длительном контакте с пентахлорфенолом описаны случаи гепатита, острой лейкемии. Кроме того, имеются данные об эмбриотоксическом и канцерогеном действии пентахлорфенола [8].

### *Гексахлорбутадиен – $C_4Cl_6$*

Гексахлорбутадиен – высокотоксичное органическое вещество, инсектицид.



Применялся главным образом в качестве инсектицида для борьбы с виноградной филлоксерой. Обладает также фумигационными и гербицидными свойствами [10; 16]. В настоящее время использование гексахлорбутадиена запрещено во многих странах.

Оценочный период полураспада в воздухе колеблется от 60 дней до 3 лет, в природных водах – от 4 до 52 недель, в почве – от 4 до 26 недель. Гексахлорбутадиен не подвергается быстрой биodeградации. Разлагается под действием щелочей, но устойчив к разложению под действием солнечного света. Коэффициенты бионакопления для различных видов рыб достигают значений 6608–7555, что выше порогового (5000).

Вещество является липофильным, то есть обладает способностью накапливаться в жировых тканях.

Отравления у человека возникают при поступлении гексахлорбутадиена в желудочно-кишечный тракт, дыхательные пути и при нанесении на кожу. Клиническая картина отравления проявляется в поражении нервной системы, нарушении координации движений, появлении параличей. Исследования генотоксичности в рамках анализа мутагенности выявили индуцированные хромосомные aberrации. Подтверждены повреждения почек, нефрона после единственной дозы гексахлорбутадиена для человека [2].

### 4.3. Диоксины

В общем виде к диоксинам относят большую группу хлорорганических высокотоксичных загрязняющих веществ – полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и полихлорированные дибензофураны (ПХДФ). Кроме того, существуют также и полибромированные дибензо-*n*-диоксины (ПБДД) и полибромированные дибензофураны (ПБДФ). Количество изомеров на основе диоксинов и фуранов, включая хлорированные, бромированные и смешанные, превышает тысячу.

Собственно **диоксин** – обиходное название 2,3,7,8-тетрахлордибензопарадиоксина (ТХДД) –  $C_{12}H_4Cl_4O_2$ . Это наиболее токсичное и хорошо изученное вещество, относящееся к классу полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД –  $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO_2$ ) и сходных с ними по химическому строению полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ –  $C_{12}H_{(8-n)}Cl_nO$ ).

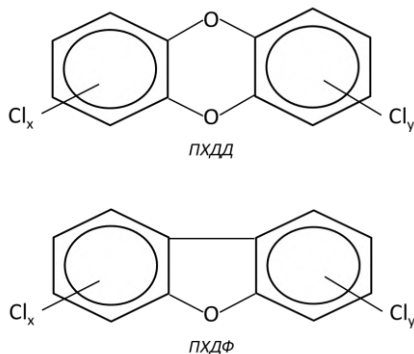
ПХДД и ПХДФ могут содержать от 1 до 8 атомов хлора. Диоксины и фураны имеют соответственно 75 и 135 возможных изомеров положения.

*Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины* – группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, связанных между собой двумя кислородными мостиками (75 конгенов).

*Полихлорированные дибензофураны* – группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, связанных между собой одним кислородным мостиком (135 конгенов).

Химические, физические и биологические свойства диоксинов обусловлены в основном их общей химической природой, в

том числе количеством атомов галогена и их положением в молекуле.



Эти вещества являются побочными продуктами производства других химических веществ и мусоросжигания. Высокотемпературные процессы (200-1200 °С) и/или неполное сгорание, наличие хлора и органического углерода – основные условия, способствующие образованию диоксинов. Их происхождение связано в первую очередь с производством и использованием хлорорганических соединений (химическая, текстильная и целлюлозно-бумажная промышленность), а также утилизацией промышленных и коммунальных отходов.

Диоксины относят к глобальным экотоксикантам, обладающим мощным иммунодепрессантным, мутагенным, канцерогенным, тератогенным и эмбриотоксическим действием. Диоксины липофильны, то есть обладают способностью накапливаться в жировой ткани. Обладают острой и хронической токсичностью, срок их скрытого действия может быть достаточно велик (от 10 дней до нескольких недель, а иногда и нескольких лет). Причина исключительной токсичности диоксинов во многом заключается в их способности точно вписываться в рецепторы живых организмов и подавлять или изменять их жизненные функции. Диоксины имеют высокое сродство к специфическому цитоплазматическому белку – Ah-рецептору (англ. Aryl hydrocarbon receptor), являющемуся сенсором попадания в клетку молекул ксенобиотиков.

Признаками поражения диоксинами являются снижение веса, потеря аппетита, развивающееся поражение век, появление угреобразной сыпи на лице и шее, не поддающейся лечению. Наступают крайняя депрессия и сонливость. В дальнейшем поражение диоксином приводит к нарушениям функции нервной системы,

обмена веществ, изменению состава крови. Диоксины нарушают функции печени, что сопровождается накоплением в клетках токсических продуктов, нарушением обмена веществ.

Долгое время название этого вещества ассоциировалось с Южным Вьетнамом и итальянским городом Севезо, жители которых сполна ощутили насколько смертоносно данное соединение. Специфическим заболеванием, сопровождающим отравление диоксином, является *хлоракне* (рецидивирующее воспаление сальных желез), которое сопровождается ороговением кожи, нарушением пигментации, изменением порфиринового обмена в организме. Диоксиновая проблема остро проявилась после применения американцами во Вьетнаме «Эйджен оранджа» (англ. *Agent Orange*, оранжевый реагент – название смеси дефолиантов и гербицидов синтетического происхождения, содержащей в качестве примеси значительные количества диоксинов). Генетические последствия этой химической войны, сказавшиеся на вьетнамских детях, заставили мир осознать высокую опасность диоксинов. Самое известное массовое отравление людей диоксинами произошло в 1976 г. в итальянском городе Севезо, когда во время взрыва на заводе в атмосферу было выброшено 20 килограммов диоксинов. Уже через несколько часов на коже жителей города появились красные пятна, а два месяца спустя на лицах людей, которые получили наибольшие дозы вещества, появились прыщи – *хлоракне* [59].

В организм человека в среднем 87% диоксинов поступает через пищеварительную систему, остальные 13% – через органы дыхания и кожу. Попадая в организм, диоксины распределяются крайне неравномерно, при этом основная доля аккумулируется в жировой ткани (табл. 4.1).

При оценке поступления диоксинов в организм человека устанавливают следующие показатели:

- Предельная доза суточного потребления диоксинов (СПД);
- Предельная доза недельного потребления диоксинов (НПД).

Таблица 4.1

**Эффективность накопления 2,3,7,8-ТХДД в органах, тканях и выделениях человека в сравнении с кровью\* (цит. по [41])**

Орган, ткань, выделения	Коэффициент распределения
Жировая ткань	300
Кожа	30

Печень	25
Грудное молоко	13
Стенки кишечника	10
Органы с интенсивным кровообращением (мозг, селезенка, щитовидная железа)	10
Почки	10
Мышцы	7
Фекалии	4
Желчь	0,5
Плацента (кровь плода)	0,1
Моча	0,00005
<b>Кровь*</b>	<b>1</b>

В табл. 4.2 приведены значения предельно допустимого СПД в различных странах.

Кроме норм допустимого потребления диоксинов человеком устанавливаются предельные нормы их содержания в объектах окружающей среды, а также нормы допустимых техногенных выбросов этих соединений промышленными предприятиями.

Установленные в России предельно допустимые уровни содержания диоксинов в объектах окружающей среды представлены в табл. 4.3.

Таблица 4.2

**Предельно допустимое суточное потребление диоксинов (цит. по [41])**

Страна	СПД, пг/кг/сут.
Германия	1
Нидерланды	4
Северные страны Европы	<5
Дания	5
Италия	<10
Канада	<10
Россия	10

Таблица 4.3

**Установленные в России нормативные значения концентраций диоксинов (ПХДД и ПДДФ) в различных средах (в пересчете на 2, 3, 7, 8-ТХДД)**

Объекты	Единицы измерения	Норматив	Регламентирующий документ
<i>Предельно допустимые концентрации</i>			

Атмосферный воздух	мг/м <sup>3</sup>	0,5	Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.014-94 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов в атмосферном воздухе населенных мест»
Почва	мг/кг	0,33	Приказ МЗ СССР от 08.09.86 г. № 697 ДСП
Питьевая вода, грунтовые и поверхностные воды, места водозабора	мг/л	20 1	Приказ МЗ СССР № 142-9/105 от 05.05.1991 г. Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования». Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03

Окончание табл. 4.3

Объекты	Единицы измерения	Норматив	Регламентирующий документ
<i>Допустимые уровни, не более</i>			
Пищевые продукты:			Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.2401-08 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»
Молоко (в пересчете на жир)	мг/кг	0,000005	
Яйца куриные (в пересчете на жир)		0,000003	
Рыба		0,000004	
Мясо (в пересчете на жир)		0,000003	

Таблица 4.4

**Коэффициенты эквивалентной токсичности диоксинов  
(по шкале ВОЗ)**

Конгенер	Величина ТЭ
<i>Дибензо-п-диоксины (ПХДД)</i>	
2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин	1
1,2,3,7,8-пентахлордибензодиоксин	1
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензодиоксин	0,1
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензодиоксин	0,1



1,2,3,7,8,9-гексахлордибензодиоксин	0,1
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензодиоксин	0,01
Октахлордибензодиоксин	0,0001
<b>Дибензофураны (ПХДФ)</b>	
2,3,7,8-тетрахлордибензофуран	0,1
1,2,3,7,8-пентахлордибензофуран	0,05
2,3,4,7,8-пентахлордибензофуран	0,5
1,2,3,4,7,8-гексахлордибензофуран	0,1
1,2,3,6,7,8-гексахлордибензофуран	0,1
1,2,3,7,8,9-гексахлордибензофуран	0,1
2,3,4,6,7,8-гексахлордибензофуран	0,1
1,2,3,4,6,7,8-гептахлордибензофуран	0,01
1,2,3,4,7,8,9-гептахлордибензофуран	0,01
Октахлордибензофуран	0,0001

*Примечание:* 1 нг ТЭ означает, что это смесь ПХДД и ПХДФ, которая соответствует 1 нг 2,3,7,8-ТХДД.

Так как диоксины представляют собой сложную смесь изомеров, различающихся по токсичности, то для оценки опасности различных смесей изомеров была разработана международная шкала коэффициентов эквивалентной токсичности – ТЭ. За рубежом этот эквивалент токсичности выражают символом I-TEQ (International Toxicity Equivalent). За единицу токсичности принят токсический эффект наиболее токсичного для живых организмов соединения этой группы – 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*p*-диоксина (ТХДД). Для расчета эквивалентной токсичности (ТЭ) изомера диоксина его массовую концентрацию умножают на соответствующий коэффициент эквивалентной токсичности (табл. 4.4).

ПХДД и ПХДФ характеризуются высокой устойчивостью в окружающей среде (период полураспада ТХДД в почве составляет в среднем от 10 до 12 лет, в воде и донных отложениях – несколько десятилетий) и способностью к биоаккумуляции. Они проникают практически во все объекты окружающей среды: воздух, почву, воду, донные отложения, живые организмы, и накапливаются в них. В табл. 4.5 приведены уровни содержания диоксинов в различных компонентах экосистем.

*Таблица 4.5*

**Средние концентрации ПХДД/ПХДФ (I-TEQ)  
в природных средах и донных отложениях [23]**

	Вода, пг/л	Воздух,	Почва, нг/кг	Донные
--	------------	---------	--------------	--------

Регион	<i>речная</i>	<i>питьевая</i>	нг/м <sup>3</sup>	<i>город</i>	<i>село</i>	осадки, нг/кг
Сев. Америка	–	0,05	0,09	8,0	–	3,9
Зап. Европа	2,5	–	0,01	3,8	1-3	40
Россия:						
Уфа	2-5	0,1-0,2	0,07	3,2	0,35	1,2-28,4
Иркутск	–	0,5-4,0	–	3-40	–	7,7
Владимир	–	–	0,9	13-52	–	–
Москва	–	–	0,4-1,6	7,5-185	–	–
США	0,013	0,013	0,02	–	27	–
Италия	0,05	0,05	0,04	50	10	–

Как в атмосфере, так и водной среде более 90% ПХДД и ПХДФ находятся в адсорбированном состоянии [19]. Попадая с атмосферными осадками в почву, они накапливаются в поверхностном слое и практически не подвергаются выщелачиванию. Эти соединения чрезвычайно устойчивы к гидролизу и микробиологической деструкции. Так, из 100 штаммов микроорганизмов, способных разлагать персистентные хлорорганические соединения, только пять могут разрушать ПХДД; некоторые микроорганизмы

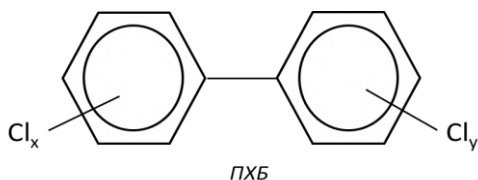
в результате деструкции диоксинов уменьшают их количество на 4-5% за 90 дней. При облучении светом с длиной волны менее 310 нм диоксины подвергаются дехлорированию. Ультрафиолетовое излучение сокращает время полураспада данных токсикантов, в связи с чем может быть использовано в качестве эффективного метода их разрушения [28].

Химическая деструкция диоксинов в основном заключается в их дехлорировании под влиянием различных химических веществ (растворов щелочей и полиэтиленгликоля, диметилсульфоксида). В результате реакций замещения некоторого количества хлора в веществе на другие функциональные группы, как правило, происходит снижение его токсичности.

Для снижения уровня загрязнения диоксинами природных вод весьма эффективно применение порошкообразных сорбентов, в том числе активированного угля. Данным способом возможно удаление до 90% диоксинов, но преимущественно из низохлорированных изомеров [28].

#### 4.4. Полихлорированные бифенилы

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) – группа органических соединений, включающая в себя все хлорзамещенные производные дифенила, отвечающие общей формуле  $C_{12}H_{(10-n)}Cl_n$  ( $n$  находится в диапазоне 1-10).



Полихлорбифенилы (ПХБ) представляют собой сложные смеси хлорсодержащих углеводородов. Теоретически существует 209 хлорбифениловых гомологов и изомеров (конгенеров) (табл. 4.6), но в виде промышленных продуктов производится около 130 из них. Это промышленные или побочные продукты, образующиеся в промышленных технологических процессах. Часть ПХБ образуется как побочный продукт в процессе сжигания мусора, например при сжигании твердых городских отходов.

По своим физико-химическим свойствам ПХБ близки к диоксинам: обладают относительно низкой летучестью, плохо растворимы в воде, липофильны (хорошо растворяются в жирах), легко сорбируются на поверхности аэрозолей.

ПХБ – это смесь соединений с разным содержанием хлора (от 40 до 60%), возникающая при хлорировании бифенила. Их синтез впервые был описан еще в 1881 году, а промышленное производство началось в конце 1920-х гг. [59]. По литературным данным, общее количество произведенных в мире ПХБ оценивается в 1,5 млн тонн [23]. Их применяли в основном в качестве диэлектрических жидкостей в трансформаторах и конденсаторах под названиями «Совтол» и «Совол», а также пластификаторов при производстве полимерных материалов, смазок и фунгицидов для защиты древесины [23; 59].

Таблица 4.6

#### Конгенеры полихлорированных бифенилов

Название ПХБ	Эмпирическая формула	Содержание хлора (%)	Число изомеров
Бифенил	$C_{12}H_{10}$	0	1
Монохлорбифенил	$C_{12}H_9Cl$	19	3

Дихлорбифенил	$C_{12}H_8Cl_2$	32	12
Трихлорбифенил	$C_{12}H_7Cl_3$	41	24
Тетрахлорбифенил	$C_{12}H_6Cl_4$	49	42
Пентахлорбифенил	$C_{12}H_5Cl_5$	54	40
Гексахлорбифенил	$C_{12}H_4Cl_6$	59	42
Гептахлорбифенил	$C_{12}H_3Cl_7$	63	24
Октахлорбифенил	$C_{12}H_2Cl_8$	66	12
Нонахлорбифенил	$C_{12}HCl_9$	69	3
Декахлорбифенил	$C_{12}Cl_{10}$	71	1

При этом данные соединения долгое время не рассматривали как опасные, а промышленные смеси на их основе и ПХБ-содержащая продукция производились во многих странах мира практически без ограничений. Использовали ПХБ в электротрансформаторах и конденсаторах в виде лаков, восков, синтетических смол, эпоксидных красок и красок для подводных частей кораблей, покрытий, смазочно-охлаждающих эмульсий, жидких теплоносителей, рабочих жидкостей и др. Поэтому практически в любой индустриально развитой стране имеются загрязненные территории, нуждающиеся в очистке [47].

Полихлорированные бифенилы высокотоксичны, при этом их острая токсичность сравнительно низка. Попадая в организм, ПХБ хорошо всасываются в желудочно-кишечном тракте, лёгких, проникают через кожу и накапливаются в основном в жировой ткани. Симптомами воздействия ПХБ на человека являются раздражение глаз, вялость, головные боли и боль в горле, заболевания кожи (хлоракне). Обладая кумулятивными свойствами, ПХБ способны в больших количествах накапливаться в тканях и органах, принося значительный вред состоянию организма. ПХБ вызывают поражения печени, почек, нервной системы, кожи (нейродермиты, экземы, сыпи). Данные вещества способны проникать через плаценту и выделяться с материнским молоком. Попадая в организм плода и ребенка, ПХБ способствуют развитию врождённого уродства и детской патологии (снижение иммунитета, поражение кроветворения, отставание в развитии). Опасность ПХБ для здоровья человека заключается, прежде всего, в том, что они являются мощными факторами подавления иммунитета («химический» СПИД), а также оказывают канцерогенное и мутагенное действие. ПХБ могут вызывать эмбриотоксический эффект, проявляющийся в снижении числа мест имплантации, количества новорождённых и увеличении продолжительности беременности.

Экологические проблемы, связанные с ПХБ, заключаются прежде всего в том, что данные соединения практически не разрушаются и способны накапливаться в биологических объектах и продуктах питания. Являясь ксенобиотиками – чуждыми природной среде веществами, ПХБ присутствуют во всех природных компонентах, включая атмосферный воздух, осадки, воду, донные отложения, почву, растения, а также в организмах человека и животных. Следует отметить, что для живых организмов опасны не только сами ПХБ, но и диоксины, которые образуются при производстве данных веществ, их использовании и обезвреживании (при температурах ниже 1200 °С).

В атмосфере ПХБ находятся в двух агрегатных состояниях: частично в аэрозолях и преимущественно в газовой фазе. Соотношение между газовой и аэрозольной фазами зависит от физико-химических свойств, концентраций, а также температуры, давления и влажности окружающего воздуха. Над океаном парогазовая фаза составляет 95-100%, над континентом – 40-90%. По многочисленным оценкам, ПХБ имеют периоды полураспада в воздухе от трех недель до двух лет (за исключением моно- и дихлорбифенилов) [59].

«Фоновое загрязнение» ПХБ в атмосферном воздухе колеблется от 0,5 до 50 нг/м<sup>3</sup>; ПДК 1 мкг/м<sup>3</sup> (табл. 4.7).

Таблица 4.7

**Установленные в России нормативные значения концентраций полихлорированных бифенилов**

Объекты	Единицы измерения	Норматив	Регламентирующий документ
<i>Предельно допустимые концентрации</i>			
Атмосферный воздух	мкг/м <sup>3</sup>	1	Гигиенические нормативы ГН 2.1.6.014-94 «Предельно допустимая концентрация (ПДК) полихлорированных дибензодиоксинов и полихлорированных дибензофуранов в атмосферном воздухе населенных мест»
Почва	мг/кг	0,06	Приказ МЗ СССР от 08.09.86 г. № 697 ДСП
Питьевая вода, грунтовые и поверхностные воды, места водозабора	мкг/л	1	Приказ МЗ СССР № 142-9/105 от 05.05.1991 г.; Гигиенические нормативы ГН 2.1.5.2280-07 «Предельно допустимые концен-

			трации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования” Дополнения и изменения № 1 к ГН 2.1.5.1315-03
<b>Допустимые уровни, не более</b>			
Пищевые продукты: рыба и рыбо- продукты (в пересчете на жир)	мг/кг	5	Санитарно-эпидемиологические правила и нормативы СанПиН 2.3.2.2401-08 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов»

В природные воды ПХБ попадают с атмосферными осадками и в результате поверхностного стока, с ирригационными или сточными водами. «Фоновое загрязнение» поверхностных вод составляет от нескольких нг до 500 нг/л. ПДК – 1 мкг/л (табл. 4.7). Содержание ПХБ в донных осадках превышает их концентрацию в воде. В водной среде адсорбция является определяющей стадией аккумуляции ПХБ. При этом мелкие частицы содержат больше ПХБ, чем более крупные.

В поверхностных водах ПХБ сорбируются на взвешенных в воде частицах и оседают на дно, где происходит их накопление и поглощение гидробионтами, поэтому водные организмы часто служат индикаторами экологической ситуации. Экспериментальные данные свидетельствуют об избирательной способности разных видов к аккумуляции токсикантов. Так, при одном и том же уровне загрязнения коэффициент накопления ПХБ роголистником погруженным (*Ceratophyllum demersum* L.) имел значение, равное 1225, а стрелолистом стрелолистным (*Sagittaria sagittifolia* L.) – 11,4 [34].

ПХБ имеют достаточно большие периоды полураспада во взрослых особях рыб: например, при восьмилетнем изучении угрей было обнаружено, что полураспад хлорбифенила превышал десять лет [59].

Фоновое содержание полихлорированных бифенилов в почвах определяется, прежде всего, масштабами их регионального и глобального атмосферного переноса от антропогенных источников.

Основные процессы, регулирующие подвижность ПХБ в почве, связаны с адсорбцией, выщелачиванием и испарением.

Процесс адсорбции данных соединений частицами почвы протекает очень быстро и определяется количеством и физико-химическими свойствами самих веществ, физико-химическими и биологическими свойствами почв, а также природно-климатическими факторами. Как правило, максимальное количество ПХБ сосредоточено в верхнем 20-сантиметровом слое почвы. Однако в районах локального загрязнения их содержание в почвенном профиле изменяется в достаточно широких пределах. Наиболее прочно загрязняющие вещества сорбируются на тонких илисто-гумусовых частицах. В таком состоянии они проявляют высокую устойчивость к физико-химическому и биологическому разложению.

Максимальной адсорбционной способностью обладают тяжелые, хорошо гумусированные почвы.

ПХБ способны перемещаться вниз по профилю, загрязняя поверхностные и грунтовые воды. В процессе миграции ПХБ концентрируются преимущественно на геохимических барьерах (в органогенных и иллювиальных горизонтах). При перераспределении гомологических групп ПХБ наблюдается следующая закономерность: наиболее токсичные (тяжелые, высокохлорированные конгенеры) накапливаются в верхней части профиля, а менее токсичные (легкие и мобильные низкохлорированные бифенилы), мигрируют вниз по профилю. Конгенерный состав ПХБ изменяется также от повышенных форм рельефа к пониженным: в почвах элювиальных ландшафтов преобладают высокохлорированные бифенилы, а в аккумулятивных – низкохлорированные [13].

Время полувыведения ПХБ из почв колеблется в пределах 2,5-45 лет. ПДК – 0,06 мг/кг (табл. 4.7).

Значительные превышения ПДК ПХБ наблюдаются вблизи производящих и использующих данные соединения предприятий [3; 4; 7; 14; 22]. Весьма интересными представляются данные по изучению содержания и перераспределения ПХБ в почвах г. Серпухова (Московская обл.), где в течение 25 лет их применяли на НПО «Конденсатор», использовавшем ПХБ для заполнения конденсаторов. В конце 1980-х гг. производство было остановлено, при этом уровень содержания ПХБ в почвах вблизи предприятия достигал величин, превышающих ПДК в 6 000 раз. Изучение степени загрязнения почвенного покрова Серпухова ПХБ началось более 30 лет назад. Первые исследования были проведены НПО «Тайфун» в 1987–1988 гг. Именно тогда и были зафиксированы чрезвычайно высокие уровни содержания ПХБ в почвах, которые

составили десятки тысяч мг/кг [33; 39]. К 2007-2010 гг. в поверхностном почвенном слое города содержание ПХБ уменьшилось более чем на 40%. Площадь почв с уровнями загрязнения ниже 1 ПДК увеличилась до 74% от всей территории города [33].

Результаты исследований, проведенных в 2014-2015 гг. [5], показывают, что почвенный покров г. Серпухова неравномерно загрязнен ПХБ. В первую очередь это обусловлено влиянием таких факторов, как естественная деструкция и пространственный перенос ксенобиотиков с почвенными и подземными водами по элементам рельефа и по почвенному профилю, а также миграция с воздушными потоками в виде аэрозолей или парогазовой фазы по направлению преобладающих ветров. При этом максимальное загрязнение приурочено к территории, непосредственно прилегающей к заводу «Конденсатор» с южной стороны и служившей в прошлом производственной площадкой. Здесь суммарная концентрация ксенобиотиков превышает значение ПДК в 47 раз. Уровни, не превышающие ПДК, отмечаются уже на расстоянии 0,5 км от завода – 0,04 ПДК. А зарегистрированное минимальное содержание ПХБ, не имеющее достоверных различий с фоном, наблюдалось в точках, расположенных в 1 км от промзоны в парке им. Олега Степанова, – 0,02 ПДК – табл. 4.8.

*Таблица 4.8*

**Содержание ПХБ в почвах г. Серпухова [5]**

<b>Точка пробоотбора</b>	<b>Расстояние от за- вода, м</b>	<b>Суммарная концентрация ПХБ, нг/кг</b>
1 (1-3 площадки)	250	2 800±900
2 (4-7 площадки)	500	2,3±0,3
3 (8-11 площадки)	1 000	1,3±0,4
Фон (12-14 площадки)	10 000	1,2±0,2
<b>ПДК</b>		<b>60</b>

В результате исследований почвенного покрова на территории Республики Беларусь установлено, что почвы практически всех объектов, использующих ПХБ-содержащее оборудование на открытых площадках, в той или иной степени загрязнены. Следовательно, изучение почв в местах установки и хранения ПХБ-содержащего оборудования представляется весьма важным и с точки зрения обнаружения загрязнения окружающей среды в пределах расположения объектов, и с позиции оценки распростране-



ния ПХБ с водными и воздушными потоками на прилегающие территории. В этих условиях создается реальная угроза накопления ПХБ в сельскохозяйственной продукции, в других биотических компонентах и их поступления в организм человека. Наиболее высокие уровни накопления ПХБ за пределами площадок их использования выявлены в супераквальных ландшафтах, которые должны рассматриваться как территории повышенного экологического риска [21].

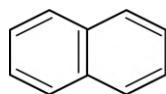
По данным многочисленных исследований, из почвы в растения переходит только порядка 30% ПХБ, содержащихся в почве, – коэффициенты биоаккумуляции колеблются в диапазоне от 0,23 до 0,34. При этом накопление токсикантов происходит в корнях растений; для стеблей, листьев и плодов аккумуляция СОЗ не характерна [20; 55; 61]. Этот факт, по-видимому, объясняется тем, что корневое поглощение лимитируется в основном диффузией, и гидрофобные органические вещества не способны к транслокации из корневой системы растения в его надземную часть [46; 63]. В надземные части растений ПХБ поступают главным образом из загрязненного воздуха [44; 46].

В отличие от растений, в которые переходит лишь третья часть загрязняющих веществ, содержащихся в почве, дождевые черви выступают как мощные биоконцентраторы. Коэффициенты аккумуляции ПХБ тканями дождевых червей *Lumbricina* имеют довольно высокие значения [5], обусловленные значительным содержанием жиров в биомассе земляных червей [30]. При этом ПХБ растворяются в жирах, и их накопление в тканях не вызывает острых токсических эффектов [56]. Полученные для ПХБ данные полностью подтверждаются аналогичными исследованиями миграции диоксинподобных загрязняющих веществ в системе «почва – дождевые черви», проведенными ранее [20]. Способность дождевых червей *Lumbricina* накапливать в себе СОЗ обуславливает возможность их использования в качестве высокочувствительных биоиндикаторов при мониторинге загрязнения почвенного покрова ПХБ, особенно для выявления их низких концентраций.

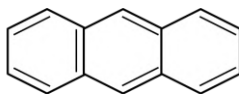
#### 4.5. Полиароматические углеводороды

Полициклическими ароматическими углеводородами, полиаренами (ПАУ) называют большую группу химических соедине-

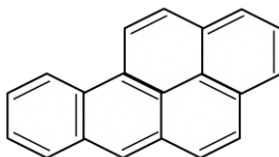
ний, содержащих два и более бензольных кольца. К ПАУ относятся сотни химических веществ, в том числе нафталин, пирен, бенз(а)пирен, антрацен, фенантрен и др.



нафталин



антрацен



бенз(а)пирен

Основными природными источниками поступления данных углеводородов в окружающую среду являются вулканические извержения, лесные пожары и жизнедеятельность организмов. Содержание маркерного соединения этой группы – бенз(а)пирена в вулканических выбросах может достигать 6 мкг/кг вещества. Это означает, что с учетом количества ежегодных вулканических выбросов в биосферу Земли ежегодно поступает до 24 тонн одного только бенз(а)пирена с пеплом и до сотен тонн – с лавой [12] (цит. по [42]). При этом вулканические источники полиаренов локальны, тогда как лесные пожары, ежегодно уничтожающие значительные площади, можно рассматривать как один из глобальных факторов поступления ПАУ в окружающую среду [24].

К биогенным источникам ПАУ относятся растения, водоросли, фитопланктон и микроорганизмы [53]. Растения интенсивно синтезируют ПАУ в период активной вегетации (17; 38; 54). Образование биогенных ПАУ (например, 1-метил-7-изопропилфенантрена и 1,7-диметилфенантрена) происходит в результате превращения абиебиновой и пимаровой кислот – наиболее часто встречающихся в качестве компонентов смолы хвойных деревьев. Перилен может образоваться из хиноновых пигментов, содержащихся в насекомых и грибах [36]. Биогенное происхождение могут иметь также фенантрены, хризены и другие углеводороды с угловым аннелированием бензольных колец [1; 11] (цит. по [42]).

Основной вклад в загрязнение окружающей среды ПАУ вносят антропогенные источники, такие как выхлопные газы транс-

портных средств, выбросы электростанций, химической и нефтяной промышленности.

Антропогенные источники ПАУ, как правило, делят на две группы [60]:

➤ *Петрогенные источники* (в основном сырая нефть и нефтепродукты). В нефтяных разливах преобладают ПАУ с двумя или тремя бензольными кольцами – нафталин и его гомологи, реже дифенил и его метилпроизводные, также фенантрены и его производные. Кроме того, в нефти присутствуют гомологи пирена, перилена, флуорена, хризенов, бензфлуоренов;

➤ *Пирогенные источники* (неполное сгорание органического топлива в процессе промышленного производства, на электростанциях, в двигателях автомобилей, а также при лесных пожарах). Образуются ПАУ с четырьмя и более бензольными кольцами.

В зависимости от вида топлива и условий горения количество и состав ПАУ, образующихся в любом процессе сгорания, различаются. При низких и умеренных температурах сжигания образуются в основном ПАУ с низкой молекулярной массой, в то время как высокие температуры приводят к образованию ПАУ с высокой молекулярной массой.

ПАУ обладают мутагенными, тератогенными и канцерогенными свойствами. Токсичность ПАУ обусловлена их структурой. Даже изомеры одного того же соединения обладают разной токсичностью. Так, бенз(а)пирен – сильный канцероген, а его структурный изомер бенз(е)пирен не является канцерогеном [26]. В настоящее время доказано, что некоторые ПАУ с числом бензольных колец более 5 обладают канцерогенным эффектом.

Таблица 4.9

**Канцерогенность ряда полициклических  
ароматических углеводородов**

Название ПАУ	Молекулярная масса	* Категории по классификации МАИР
Нафталин	128,2	2B
Аценафтен	154,2	3
Аценафтилен	152,2	-
Антрацен	178,2	3
Бенз(а)антрацен	228,2	2B
Бенз(б)флуорантен	252,3	2B
Бенз(к)флуорантен	252,3	2B

Бенз(g,h,i)перилен	276,3	3
Бенз(a)пирен	252,3	1
Хризен	228,3	2В
Дибенз(a,h)антрацен	278,4	2А
Флуорантен	202,3	3
Флуорен	166,2	3
Индено(1,2,3-с,d)пирен	276,3	2В
Фенантрэн	178,2	3
Пирен	202,3	3

*Примечание.* \* Категории соединений: 1 – канцерогенные для человека; 2А – весьма вероятно канцерогенные для человека; 2В – вероятно канцерогенные для человека; 3 – не классифицируемые как канцерогенные для человека.

Международное агентство по изучению рака Всемирной организации здравоохранения (МАИР) на основе фактических данных оценило канцерогенность некоторых ПАУ для человека и опытных животных (табл. 4.9). Как следует из приведенной в таблице классификации, большинство ПАУ относятся к группе 2В (вероятно канцерогенные для человека) и группе 3 (не классифицируемые как канцерогенные для человека). Два вещества представляют наибольшую опасность для здоровья человека: дибенз(a,h)антрацен отнесен к группе 2А (весьма вероятно канцерогенные для человека), а бенз(a)пирен в 2012 году отнесен к группе 1 (канцерогенные для человека) [49] (цит. по [42]).

Устойчивость полициклических ароматических углеводородов в окружающей среде изменяется в зависимости от их молекулярного веса. ПАУ с малым молекулярным весом распадаются более легко.

В водных объектах ПАУ находятся в различных миграционных формах: пленочной, растворенной, эмульгированной, сорбированной донными отложениями и взвешенными веществами. Количественное соотношение их в этих формах миграции определяется рядом факторов, важнейшими из которых являются условия поступления в водный объект, расстояние от источника загрязнения, скорость течения и перемешивания водных масс, характер и степень загрязненности водного объекта; состав ПАУ, их растворимость, плотность, вязкость и т.д. Так, например, соединения, содержащие четыре и более конденсированных ароматических кольца, в основном сорбируются на взвешенном веществе, тогда как низкомолекулярные ПАУ существуют преимущественно в растворенной форме.

Воздействие токсикантов на водные организмы усугубляется их способностью накапливаться в тканях гидробионтов. При этом коэффициент биоаккумуляции увеличивается с возрастанием гидрофобности соответствующего соединения. В водных организмах коэффициент биоконцентрации изменяется в диапазоне 100-2000 и возрастает с ростом размера молекулы [59]. Наиболее чувствительными к токсическому действию ПАУ являются ракообразные, полихеты и в меньшей степени рыбы [18].

Для ПАУ характерна высокая способность к адсорбции и, как следствие, достаточно высокая устойчивость ряда углеводородов в почвах. По имеющимся данным, периоды полураспада нафталина, антрацена и бенз(е)пирена в почве составляют соответственно 9, 43 и 83 часа, тогда как у соединений с более высоким молекулярным весом период полураспада в почве достигает нескольких лет.

Поступая в почвы, ПАУ вовлекаются в различные процессы, основными из которых являются их сорбция и деградация. Характер и интенсивность этих процессов обусловлена свойствами почв и масштабами загрязнения. Сорбция ПАУ в почвах определяется, первую очередь количеством органического вещества и глинистых минералов. Наличие ОН-групп в их структуре позволяет образовывать водородные связи с органическими и минеральными почвенными веществами. В аэробных условиях активизируется биodeградация ПАУ, в анаэробных условиях данные соединения более устойчивы, при этом многоядерные ПАУ меньше подвержены разложению.

После прохождения пожаров в лесных, болотных и степных ландшафтах в почвах накапливаются пирогенные ПАУ. При этом уровень их аккумуляции определяется степенью пирогенного повреждения участка и ландшафтными условиями. Наиболее интенсивно эти соединения аккумулируются после пожаров в почвах болотных и таежных ландшафтов, в меньшей степени – в почвах степей. Наиболее заметная аккумуляция ПАУ выявлена в почвах тяжелого гранулометрического состава при высоком содержании органического вещества. После пожаров в бурых таежных, дерново-подзолистых, дерново-карбонатных почвах и черноземах ПАУ накапливаются в самой верхней части профиля, а в торфяных почвах – на большей глубине [40].

К основным способам деструкции ПАУ в почвах относится микробиологическая деструкция. При этом разложение данных

загрязняющих веществ микроорганизмами наиболее интенсивно протекает в кислых пористых почвах. Так, при pH 4,5 в первые 10 суток разлагается от 95 до 99% бенз(а)пирена, тогда как при pH 7,2 – только 18-80% [23]. Как правило, в южных районах процесс разрушения ПАУ идет быстрее, чем в северных.

#### 4.6. Микотоксины

**Микотоксины** (от греч. *μύκης* – гриб; *τοξικόν* – яд) – это вторичные метаболиты микроскопических плесневых грибов, обладающие выраженными токсическими свойствами. Микотоксины не являются эссенциальными для роста и развития продуцирующих их микроорганизмов, однако выполняют функции, направленные на их выживание и конкурентоспособность в борьбе за место в различных экологических нишах. Микотоксины чаще всего синтезируются несовершенными грибами родов *Fusarium*, *Aspergillus*, *Penicillium*, *Stachybotrys*, *Myrothecium*, *Trichoderma*, *Trichothecium* и др.

Микотоксины в грибах образуются в ходе последовательных ферментных реакций из соединений – продуктов метаболизма, таких как ацетаты, малонаты (соли малоновой кислоты), мевалонаты (соли мевалоновой кислоты), аминокислоты и др. Биосинтез микотоксинов включает в себя стадию конденсации одной молекулы ацетил-кофермента А с тремя и более молекулами малонил-кофермента А. Ацетил-кофермент А (ацетил-коэнзим А, ацетил-КОА) – соединение, главной функцией которого является доставка атомов углерода с ацетил-группой в цикл трикарбоновых кислот, чтобы те были окислены с выделением энергии. Малонил-кофермент А (малонил-коэнзим А, малонил-КоА) – производное коэнзима А, содержащее остаток малоновой кислоты и образующееся из ацетил-коэнзима А и двуокиси углерода.

Основные реакции биосинтеза микотоксинов: конденсации, окисления-восстановления, алкилирования, галогенизации. Установлено пять основных путей биосинтеза микотоксинов:

1) **поликетидный** (характерен для афлатоксинов, охратотоксинов, стеригматоцистина, патулина и др.). Поликетиды представляют собой поликарбонильные соединения, вторичные метаболиты, образованные в организме грибов (бактерий, растений, животных). Отличительной особенностью поликетидов является их спе-

цифический биосинтез, который осуществляется сложноорганизованными ферментами поликетидсинтазами;

2) *терпеноидный* (характерен для трихотеценовых микотоксинов). Терпеноиды представляют собой кислородосодержащие органические соединения, углеродный скелет которых образован из изопреновых звеньев. Терпеноиды являются производными терпенов, в некоторых случаях их углеродный скелет может образовываться из полиизопреновых структур. Характеризуются повышенной, по сравнению с другими органическими веществами, лабильностью, склонностью к изомеризации, циклизации и полимеризации;

3) *через цикл трикарбоновых кислот* (характерен для рубратоксинов). Трикарбоновые кислоты – это органические кислоты, содержащие три карбоксильные группы (-COOH);

4) *путь, в котором исходными соединениями являются аминокислоты* (характерен для эргоалкалоидов, циклопиазоновой кислоты, споридесмина и др.). Аминокислоты – это органические соединения, содержащие одновременно карбоксильные и аминные группы. Их можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в которых один или несколько атомов водорода заменены на аминогруппы;

5) *смешанный* – сочетание двух или более путей (характерен для производных циклопиазоновой кислоты).

Поликетидный путь является основным для биосинтеза большой группы микотоксинов. Микотоксины, синтезирующиеся этим путем, подразделяются на тетракетиды (патулин), пентакетиды (охратоксин А), гексакетиды, гептакетиды, октакетиды, монокетиды (зеараленон) и декакетиды (афлатоксины).

Терпеноидный путь биосинтеза характерен для большой группы трихотеценовых токсинов. При этом предполагается, что биосинтез трихотеценового ядра одинаков для всех видов грибов родов *Fusarium* и *Trichothecium*. Однако синтез отдельных трихотеценовых микотоксинов обусловлен различиями в процессе гидроксирования, катализируемом ферментными системами, отличающимися генетически у отдельных видов грибов.

Микотоксины представляют собой очень опасные, высокотоксичные вещества, загрязняющие корма и пищевые продукты. В настоящее время не существует их единой классификации. В одних случаях в основу группового деления микотоксинов поло-

жена их химическая структура, в других – характер действия, в третьих – видовая принадлежность грибов-продуцентов.

Среди микотоксинов наиболее распространены в окружающей среде и опасны для здоровья человека и животных афлатоксины, охратоксины, патулин, зеараленон, трихотеценовые микотоксины (трихотецены), стеригматоцистин, исландитоксин, рубратоксины, цитриовиридин (табл. 4.10).

Таблица 4.10

**Основные сведения о микотоксинах [37]**

Микотоксины	Основные продуценты	Основные природные субстраты	Характер токсичного действия
1	2	3	4
<i>Микотоксины, продуцируемые грибами рода Aspergillus</i>			
Афлатоксины В <sub>1</sub> , В <sub>2</sub> , G <sub>1</sub> , G <sub>2</sub> , М <sub>1</sub> , М <sub>2</sub>	A. flavus, A. parasiticus	Зерновые, бобовые, семе- на подсолнечника и хлопчатника, орехи, некоторые сухофрукты, овощи, специи, корма	Гепатотоксическое, гепатоканцероген- ное, мутагенное и иммунодепрессивное
Стеригматоци- стин	A. versicolor, A. nidulans	Зерновые, кофе-бобы, сыры, корма	Гепатотоксическое, гепатоканцероген- ное, мутагенное

Продолжение табл. 4.10

1	2	3	4
Охратоксины А, В, С	A. ochraceus, Вид <b>Penicillium</b> : P. viridicatum	Зерновые, кофе-бобы, какао-бобы, сыры, корма	Нефротоксическое, тератогенное, канце- рогенное
Фумитриморгины А, В	A. fumigatus	Рис, соя, кукуруза, силос	Нейротоксическое
Триптоквивалин, триптоквивалон	A. clavatus	Рис	Нейротоксическое
Фумитоксины А, В, С, Д	A. fumigatus	Силос, сенаж	Нейротоксическое
Территремы А, В	A. terreus	Рис	Нейротоксическое
Цитохалазин Е	A. clavatus	Рис	Повышение прони- цаемости сосудов, тератогенное
<i>Микотоксины, продуцируемые грибами рода Penicillium</i>			
Пениitreмы А, В, С, Д, Е	P. cyclopium, P. crustosum, P. palitans, P. puberulum	Зерновые, семена хлоп- чатника, сыры, яблоки, пастбищные травы	Нейротоксическое



Веррукулоген	<i>P. verruculosum</i> , <i>P. simplicissimum</i> , <i>P. raistrickii</i>	Арахис, пастбищные травы	Нейротоксическое
Янтитремы А, В, С	<i>P. janthinellum</i>	Пастбищные травы	Нейротоксическое
Паксиллин	<i>P. paxilli</i>	Пастбищные травы	Нейротоксическое
Лютеоскирин	<i>P. islandicum</i>	Рис, сорго, пшеница, бобовые, перец	Гепатотоксическое, гепатоканцерогенное
Циклохлоротин, исландитоксин	<i>P. islandicum</i>	Рис, сорго, пшеница, бобовые, перец	Гепатотоксическое, гепатоканцерогенное
Эритроскирин	<i>P. islandicum</i>	Рис, сорго, пшеница, бобовые, перец	Гепатотоксическое
Руголозин	<i>P. rugulosum</i> , <i>P. brunneum</i> , <i>P. tardum</i>	Зерновые (рис, пшеница, ячмень, овес, рожь), некоторые фрукты	Гепатотоксическое, гепатоканцерогенное
Цитреовиридин	<i>P. citreo-viride</i>	Фрукты, овощи и продук- ты их переработки (соки, пюре, джемы, компоты), корма	Нейротоксическое

Продолжение табл. 4.10

1	2	3	4
Цитринин	<i>P. citrinum</i> , <i>P. viridicatum</i> , <i>P. citreo-viride</i> Некоторые виды <b>Aspergillus</b>	Зерновые (рис, пшеница, ячмень, овес, рожь), некоторые фрукты	Нейротоксическое, тератогенное, канце- рогенное
Патулин	<i>P. patulum</i> , <i>P. expansum</i> , <i>P. cyclopium</i> , <i>P. viridicatum</i> , Некоторые виды <b>Aspergillus</b> : <i>A. clavatus</i> , <i>A. terreus</i>	Фрукты, ягоды, овощи и продукты их переработки (соки, пюре, джемы, компоты), корма	Нейротоксическое, тератогенное, мута- генное, канцерогенное
Пеницилловая кислота	<i>P. puberulum</i> , <i>P. ciclopium</i> , <i>P. viridicatum</i> , Некоторые виды <b>Aspergillus</b> : <i>A. ochraceus</i>	Кукуруза, бобовые, кор- ма, табак	Гепатотоксическое, мутагенное, канце- рогенное
PR-токсин	<i>P. roqueforti</i>	Ячмень, сыры, джемы,	Нейротоксическое,

		корма	канцерогенное
Рокфортин	<i>P. roqueforti</i> , <i>P. commune</i>	Сыры, семена хлопчатника	Нейротоксическое
Микофеноловая кислота	<i>P. roqueforti</i> , <i>P. viridicatum</i> , <i>P. stoloniferum</i>	Сыры	Мутагенное
Циклониазоновая кислота	<i>P. ciclopium</i> , <i>P. camemberti</i> , Некоторые виды <b>Aspergillus:</b> <i>A. flavus</i> , <i>A. versicolor</i>	Кукуруза, арахис, сыры	Нейротоксическое, канцерогенное
Рубратоксины А, В	<i>P. rubrum</i> , <i>P. purpurogenum</i>	Зерновые, бобовые, семена подсолнечника, корма	Нейротоксическое, гепатотоксическое, мутагенное, тератогенное
Секалоновая кислота D	<i>P. oxalicum</i>	Зерновые	Поражение легких и миокарда (сердечно-легочная недостаточность), гепатотоксическое, мутагенное, тератогенное

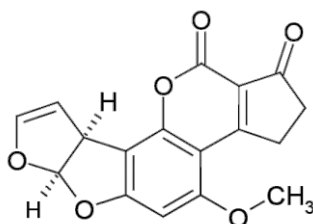
Окончание табл. 4.10

1	2	3	4
<b>Микотоксины, продуцируемые грибами рода <i>Fusarium</i></b>			
Трихотеценовые микотоксины (более 40 соединений)	<i>F. sporotrichiella</i> (= <i>F. Tricinctum</i> ), <i>F. poae</i> , <i>F. nivale</i> , <i>F. equiseti</i> , <i>F. solani</i> , <i>F. culmorum</i> , <i>F. semitectum</i> , Некоторые виды <i>Trichothecium</i> , <i>Stachybotrys</i> , <i>Trichoderma</i> , <i>Cephalosporium</i> , <i>Myrothecium</i>	Зерновые, корма (в том числе сено и солома)	Нейротоксическое, геморрагическое, лейкопеническое, иммуно-депрессивное, дерматотоксическое, тератогенное (для Т-2-токсина и vomitоксина), канцерогенное (для Т-2-токсина и фузаренона-Х)
Зеараленон	<i>F. graminearum</i> , <i>F. moniliforme</i> , <i>F. tricinctum</i>	Кукуруза, ячмень, пшеница, сорго, корма	Эстрогенное, тератогенное, генотоксическое
Монилиформин	<i>F. moniliforme</i>	Зерновые	Поражение миокарда
<b>Микотоксины, продуцируемые другими микроскопическими грибами</b>			
Эрготоксины	<i>Claviceps purpurea</i> ,	Зерновые, дико-	Нейротоксическое, спаз-

	<i>Claviceps paspali</i>	растущие злаки	молитическое
Спородисмин	<i>Pithomyces chartarum</i>	Зерновые, дикорастущие злаки	Гепатотоксическое, фотосенсибилизирующее
Альтерниол, метиловый эфир альтернариола, альтенуен, альтенуизол, альтертоксины, тенуазоновая кислота и др.	<i>Alternaria alternata</i> , <i>Alternaria solani</i> , <i>Alternaria tenuissima</i>	Зерновые, семена хлопчатника, фрукты, овощи, силос, сенаж	Поражение сердечно-сосудистой системы, тератогенное, мутагенное, фитотоксическое
Цитохалазины А, В, С, D	<i>Helminthosporium dematoidium</i> , <i>Phoma</i> spp. и др.	Рис, просо, некоторые овощи	Повышение проницаемости сосудов, тератогенное

Ниже приведена краткая характеристика некоторых наиболее значимых с точки зрения опасности для человека и животных микотоксинов.

### ***Афлатоксины***



***Афлатоксин B<sub>1</sub>***

**Афлатоксины** представляют собой одну из наиболее опасных групп микотоксинов. Продуцентами афлатоксинов являются некоторые штаммы двух видов микроскопических грибов: *Aspergillus flavus* и *Aspergillus parasiticus*. Относятся к одним из наиболее сильных гепатропных (поражающих печень) ядов, по острой токсичности во много раз превосходят многие ядовитые вещества. При попадании в организм высокой дозы афлатоксина смерть наступает, как правило, в течение двух-трёх суток в результате необратимых изменений, происходящих в печени. Кроме того, данные вещества обладают сильнейшим гепатоканцерогенным

и иммунодепрессивным действием. Помимо этого проявляют ярко выраженную мутагенную и тератогенную активность.

Афлатоксины впервые были выделены из арахисовой муки, зараженной грибами вида *Aspergillus flavus*. В целом микроскопические грибы рода *Aspergillus* достаточно хорошо развиваются и образуют токсины на различных естественных субстратах (таких как разнообразные пищевые продукты, продовольственное сырье, корма), причем не только в странах с тропическим и субтропическим климатом, но практически повсеместно, за исключением, быть может, наиболее холодных районов Северной Европы и Канады. Оптимальная температура для образования токсинов составляет 27-30 °С, хотя синтез афлатоксинов возможен в гораздо более широком диапазоне температур – от 12 до 42 °С. Влажность, наиболее благоприятная для образования афлатоксинов в богатых крахмалом субстратах (зерновые культуры), – выше 18%, а в субстратах с высоким содержанием липидов (орехи, арахис, семена масличных культур и хлопчатника) – выше 9-10%. Синтез афлатоксинов прекращается, когда относительная влажность атмосферного воздуха опускается ниже 85%.

В настоящее время семейство афлатоксинов включает четыре основных представителя (афлатоксины B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>) и еще более 10 соединений, являющихся производными или метаболитами основной группы (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, B<sub>2a</sub>, G<sub>2a</sub>, GM<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>, Q<sub>1</sub> и другие). Наиболее токсичен и широко распространен среди них афлатоксин B<sub>1</sub>, представляющий собой органическое соединение из группы поликетидов (декакетид). Афлатоксин B<sub>1</sub> – проканцероген (канцерогеном является его эпоксид, образующийся в организме). Чувствительность различных видов животных к афлатоксину B<sub>1</sub> колеблется в широких пределах: от 0,3 до 17,9 мг/кг [41]. В зависимости от чувствительности к данному токсину животные делятся на три группы:

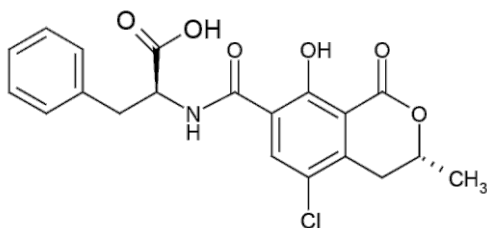
- 1) очень чувствительные ( $LD_{50} \leq 1$  мг/кг);
- 2) чувствительные ( $LD_{50} = 1-10$  мг/кг);
- 3) резистентные, которые мало чувствительным даже к высоким дозам афлатоксина B<sub>1</sub>.

Наибольшую резистентность к афлатоксину B<sub>1</sub> проявляют мыши и крысы. Летальная доза ( $LD_{50}$ ) афлатоксина B<sub>1</sub> для человека составляет 2 мг/кг массы тела.

В России установлены следующие санитарно-гигиенические нормативы по афлатоксинам: максимально допустимый уровень

афлатоксина В<sub>1</sub> для всех пищевых продуктов, за исключением молока и молочных продуктов, составляет 5 мкг/кг; максимально допустимые уровни афлатоксина М<sub>1</sub> для молока и молочных продуктов – 0,5 мкг/кг. В странах ЕС предельно допустимая концентрация афлатоксина М<sub>1</sub> в молоке составляет 0,05 мкг/кг, в США – 0,5 мкг/кг.

### Охратоксины



Охратотоксин А

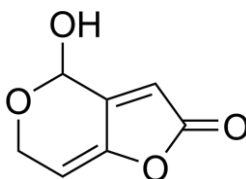
**Охратоксины** представляют собой органические соединения, группу микотоксинов, производные кумарина, продуцируемые некоторыми видами микроскопических плесневых грибов родов *Aspergillus* и *Penicillium*, главным образом *A. ochraceus* и *P. viridicatum*. По своему химическому строению охратоксин представлен параклорфенольным компонентом, содержащим дигидроизокумариновую группу, которая амидной связью соединяется с L-фенилаланином.

Охратоксины обладают выраженным нефротоксическим и тератогенным действием. Они являются канцерогенами, включенными Международным агентством по изучению рака Всемирной организации здравоохранения (МАИР) [49] в группу 2В – вероятно канцерогенных для человека веществ. Кроме того, охратоксины подавляют иммунную систему и обладают хорошо выраженным иммуномодулирующим действием. Критическим органом при поражении охратотоксинами являются почки, однако при остром токсикозе патологические изменения выявляются и в печени, и в лимфоидной ткани, и в желудочно-кишечном тракте.

Подробных сведений об условиях, способствующих выработке охратотоксинов микроскопическими грибами, в настоящее время недостаточно, однако известно, что данные токсины успешно синтезируются в условиях хранения, благоприятствующих росту плесневых грибов.

Охратоксины, как и многие другие микотоксины, загрязняют пищевые продукты, растительное сырье и корма (зерновые и бобовые культуры, арахис, кофе, какао, сыры, пиво и т. д.). При этом именно зерновые культуры (кукуруза, пшеница, ячмень) являются основными растительными субстратами охратоксинов. В процессе приготовления пива из загрязненного охратоксином  $A_1$  ячменя значительная их часть подвергается деградации, в результате чего в конечном продукте остается 2-2,5% количества токсина [41].

### Патулин



Патулин представляет собой органическое соединение, широко распространенный микотоксин, производное пирана (4-гидроксифуропиранон), трикетид. Продуцируется некоторыми видами микроскопических плесневых грибов родов *Aspergillus* и *Penicillium* (прежде *Byssoschlamys*): *P. patulum*, *P. expansum*, *P. cyclopium*, *P. viridicatum*, *A. clavatus*, *A. terreus*, *B. nivea* и др. Патулин получил свое название от гриба, из которого был изначально выделен: *Penicillium patulum*. По своему химическому строению является циклическим соединением, растворимым в воде и спиртах, а в щелочной среде он теряет свою биологическую активность.

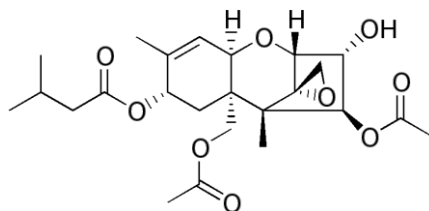
Патулин высокотоксичен (при пероральном приеме), поражает органы желудочно-кишечного тракта, обладает нейротоксическим, тератогенным, мутагенным действием. Патулин относят к канцерогенам, однако имеются сведения, показывающие несостоятельность такого утверждения [50]. Биохимические механизмы действия патулина в настоящее время изучены недостаточно. Предполагают, что патулин блокирует синтез ДНК, РНК и белков, кроме того, активно взаимодействует с SH-группами белков, подавляя активность тиоловых ферментов.

Патулин действует как антибиотик, однако в медицинских целях применение данного вещества не рассматривается по причине его невысокой токсичности для микроорганизмов, раздражающего действия на желудок, а также способности вызывать у человека тошноту и рвоту.

Оптимальная температура для синтеза патулина колеблется от 21 до 30 °С.

Высокие концентрации патулина обнаруживаются в продуктах переработки фруктов и овощей. Данный токсин обычно присутствует в поврежденных и гниющих плодах: яблоках, грушах, персиках, винограде, абрикосах и др., а также встречается и в силосном материале.

### *Трихотеценовые микотоксины*



*T-2 токсин*

Трихотеценовые микотоксины представляют собой органические соединения, относящиеся к сесквитерпеноидам (обширной группе органических соединений класса терпенов, в состав которой входят углеводороды от  $C_{15}H_{24}$  до  $C_{15}H_{32}$ , а также их кислородные производные – спирты, альдегиды, кетоны). Являются продуктами метаболизма различными видами микроскопических грибов рода *Fusarium*: *F. sporotrichiella* (= *F. Tricinctum*), *F. poae*, *F. nivale*, *F. solani*, *F. culmorum*, *F. semitectum* и др., а также в меньшей степени родов *Stahybotrys*, *Trichoderma*, *Cephalosporium*, *Trichothecium* и *Mirothecium*.

В зависимости от структуры трихотеценового ядра данные вещества подразделяются на четыре группы: А, В, С и D.

- 1) А (Т-2 токсин, НТ-2 токсин, диацетоксисцирпенол и др.),
- 2) В (дезоксиниваленол, ниваленол, фузаренон Х, трихотецин и др.),
- 3) С (кротокол, кротоцин и др.),
- 4) D (веррукарины, роридины и др.).

Как правило, микотоксины типа А более токсичны, чем типа В, а соединения, относящиеся к типу D, несмотря на наличие двух эпоксидных групп, малотоксичны.

Трихотецены групп А и В относятся к сильнодействующим ядовитым веществам, поражающим органы кроветворения (красный костный мозг), органы желудочно-кишечного тракта,

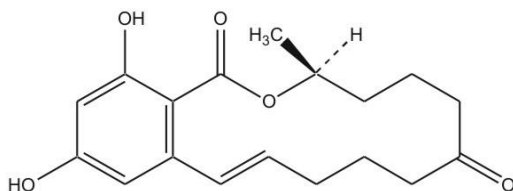
повышающим риск возникновения кровоизлияний внутренних органов и обладающим сильным раздражающим действием, особенно на кожу. Кроме того, данные токсины проявляют нейротоксическое, иммунодепрессивное, тератогенное (Т-2-токсин и vomitоксин) и канцерогенное (Т-2-токсин и фузаренон-Х) действие.

Продуцентами трихотеценов групп А и В, обладающих высокой токсичностью, являются многие грибы рода *Fusarium*. При этом один и тот же вид гриба-продуцента может синтезировать несколько видов токсинов.

В естественных условиях некоторые виды грибов рода *Fusarium* интенсивно синтезируют токсины при повышенной влажности. Оптимальная температура для синтеза токсина Т-2 составляет 8-14 °С, а для синтеза vomитоксина – 24-27 °С.

Основными природными субстратами трихотеценовых микотоксинов служат зерновые культуры и корма (в том числе сено и солома). Чаще всего трихотецены накапливаются в зерне кукурузы, пшеницы и ячменя. Существует описание целого ряда тяжелых токсикозов, таких как токсикоз «пьяного хлеба» (заболевание, причиной которого послужило употребление продуктов, приготовленных из зерна, пораженного грибами *F. graminearum*); акабаби-токсикоз (заболевание, вызванное употреблением зерна, пораженного грибами *F. nivale* и *F. graminearum*) и многих других, приводящие к серьезному нарушению здоровья людей.

### Зеараленон



Зеараленон (лактон резорциловой кислоты) и его многочисленные производные (дигидрозеараленон, зеараленол, диметилзеарален, зеарален и др.) являются продуктами метаболизма некоторых видов грибов из рода *Fusarium*: *F. graminearum*, *F. moniliforme*, *F. tricinctum*, *F. roseum* и др. Впервые был выделен из пораженной грибом кукурузы.

Зеараленон, в силу своего высокого сродства с рецепторами эстрогена, вызывает ярко выраженный гормоноподобный эффект



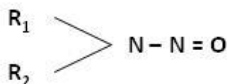
(эстрогенный эффект). Эстрогенное действие зеараленона на женские и мужские особи различно. Так, основные последствия действия данного микотоксина на самцов заключаются в угнетении иммунной системы, снижении уровня тестостерона, снижение сперматогенеза, феминизация, уменьшение либидо и т.д. У самок зеараленон вызывает нарушение иммунной системы, снижение выживаемости эмбрионов, снижение веса плода, задержку или отсутствие молока и т.д. [48; 51; 52; 62].

Зеараленон обладает относительно низкой острой токсичностью, однако может оказывать подострое, хроническое и генотоксическое действие. Кроме того, лабораторными опытами было доказано тератогенное действие зеараленона на различные виды животных.

Основным природным субстратом, в котором наиболее часто обнаруживается зеараленон, является кукуруза. Поражение кукурузы микроскопическими грибами рода *Fusarium* – продуцентами зеараленона, – происходит как в поле (гнили початков и стеблевые гнили), так и при ее хранении. Высока частота обнаружения зеараленона в комбикормах, а также в пшенице и ячмене, овсе, сорго. Среди пищевых продуктов этот токсин был обнаружен в кукурузной муке, хлопьях и кукурузном пиве. В зерне кукурузы зеараленон накапливается в основном внутриклеточно и во фракциях с высоким содержанием жира. В муке грубого помола (без удаления отрубей) находится примерно до 20% от исходного количества токсина в зерне.

#### 4.7. Нитрозамины

Нитрозамины (N-нитрозоамины) – органические соединения с общей формулой  $R_1R_2NNO$ , где  $R_1$ ,  $R_2$  – алкильный или арильный радикал.



Широко распространенными нитрозаминами являются N-нитрозодиметиламин (НДМА), N-нитрозодиэтиламин (НДЭА) и N-нитрозодибутиламин (НДБА).

Нитрозамины относят к высокотоксичным соединениям, при этом большое количество данных соединений обладает мутагенным и канцерогенным действием. При высоких концентрациях оказывают ярко выраженный гепатотоксический эффект.

Нитрозамины могут либо изначально присутствовать в определенных продуктах питания, либо образовываться в желудочно-кишечном тракте человека при регулярном употреблении продукции, содержащей нитриты или нитраты. Необходимым условием образования нитрозаминов в организме является также наличие свободных аминогрупп, например, в составе белков. Как правило, подобные условия создаются при употреблении мясных изделий, в которых содержится достаточно много белка и добавляется нитрит натрия в качестве фиксатора цвета. То есть нитраты и нитриты, поступающие в организм человека, можно рассматривать как предшественников для эндогенного синтеза нитрозаминов.

Нитрозамины относятся к химическим соединениям, достаточно широко распространенным в окружающей среде. Синтез нитрозаминов возможен в воздухе даже в присутствии небольших концентраций соединений-предшественников. Образующиеся в воздухе нитрозосоединения легко разлагаются под действием ультрафиолетового излучения, озона, свободных радикалов, высоких доз  $\gamma$ -излучения.

В природные воды нитроамины и их предшественники поступают в основном со сточными водами промышленных (преимущественно химических) и агропромышленных предприятий (рыбо- и мясокомбинатов), с отходами животноводческих комплексов, с азотными удобрениями и др.

Нитроамины в почвах не накапливаются, так как достаточно легко разлагаются микроорганизмами. Так, период полураспада N-нитрозодиметиламина и N-нитрозодиэтиламина в почвах составляет примерно 21-22 дня [32]. Весьма интересным представляется факт образования нитрозосоединений непосредственно в почвах. Высокие содержания нитратов, нитритов и аминов способствуют синтезу данных соединений, тем самым представляя угрозу загрязнения сопредельным средам.

*Таблица 4.11*

**Допустимые уровни содержания нитрозаминов  
(суммарное содержание N-нитрозодиметиламина)**

## и N-нитрозодиэтиламина) в продовольственном сырье и пищевых продуктах

Продукты	* Допустимые уровни, мг/кг, не более
Колбасные изделия, продукты из мяса всех видов убойных животных, кулинарные изделия из мяса	0,002 0,004 (для копченых продуктов)
Рыба и рыбопродукты, мясо морских млекопитающих	0,003
Пивоваренный солод	0,015
Пиво	0,003

*Примечание:* \* – нормативные значения приведены в соответствии с Сан-ПиН 2.3.2.1078-01 «Гигиенические требования безопасности и пищевой ценности пищевых продуктов».

По частоте обнаружения нитрозаминов в продуктах питания на первом месте находятся рыбопродукты (особенно жареная и копченая рыба), мясные изделия (особенно сырокопченая корейка, бекон, окорока), солод и пиво (около 100%). В молочных продуктах (особенно в сухом и сгущенном молоке), напитках, соках, растительной продукции частота обнаружения достигает 70-80%. Как правило, значительно реже нитрозамины встречаются в пищевых продуктах, не подвергавшихся кулинарной обработке и длительному хранению.

Необходимо отметить, что нитроамины обнаруживаются также и в некоторых косметических средствах и табачном дыме.

В настоящее время в России установлены максимально допустимые уровни содержания нитрозаминов в продовольственном сырье и пищевых продуктах на уровне 0,002-0,004 мг/кг, за исключением пивоваренного солода (0,015 мг/кг) – табл. 4.11.

### КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

1. Дайте общую характеристику наиболее распространенных в биосфере токсичных органических веществ.
2. Какую опасность для водных экосистем представляют синтетические поверхностно активные вещества?

3. Фенол, бензол, формальдегид. Дайте краткую характеристику данным соединениям и перечислите основные источники их поступления в окружающую среду.
4. Какие вещества относят к стойким органическим загрязнителям (СОЗ)?
5. Перечислите основные критерии для отнесения химического соединения к группе стойких органических загрязнителей.
6. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях 2001 года.
7. Что представляют собой пестициды? Дайте определение.
8. По каким критериям классифицируют пестициды? Приведите примеры основных классификаций.
9. Приведите подробную классификацию пестицидов по целевому назначению.
10. Перечислите пестициды – стойкие органические загрязнители.
11. Дайте краткую характеристику ДДТ: назначение, химические свойства, уровни содержания в окружающей среде, воздействие на живые организмы.
12. Какие вещества относят к диоксинам?
13. Основные источники поступления диоксинов в окружающую среду.
14. Дайте характеристику диоксинов: химические свойства, уровни содержания в окружающей среде, воздействие на живые организмы.
15. Основные источники поступления полихлорированных бифенилов (ПХБ) в окружающую среду.
16. Дайте характеристику ПХБ: химические свойства, уровни содержания в окружающей среде, воздействие на живые организмы.
17. Основные источники поступления полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) в окружающую среду.
18. Дайте характеристику ПАУ: химические свойства, уровни содержания в окружающей среде, воздействие на живые организмы.
19. Дайте определение микотоксинов.
20. Перечислите основные пути биосинтеза микотоксинов и дайте их характеристику.
21. Перечислите наиболее распространенные микотоксины, продуцируемые грибами рода *Aspergillus*.
22. Перечислите наиболее распространенные микотоксины, продуцируемые грибами рода *Penicillium*.
23. Перечислите наиболее распространенные микотоксины, продуцируемые грибами рода *Fusarium*.
24. Дайте характеристику нитрозаминов: химические свойства, распространенность в окружающей среде, уровни содержания в продуктах питания, воздействие на живые организмы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ К ГЛАВЕ 4

1. Акопова Г.С. Образование полициклических ароматических углеводородов и их содержание в окружающей среде // Безопасность жизнедеятельности. – 2002. – № 9. – С. 45-51.
2. Амирова З.К., Сперанская О.А. Новые стойкие органические супертоксиканты и их влияние на здоровье человека. – М.: Изд-во Центра по проблемам окружающей среды и устойчивого развития «Эко-Согласие», 2016. – 169 с.
3. Баева Ю.И., Иванова Д.С. Оценка содержания полихлорированных бифенилов в почвах г. Москвы // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2014. – № 1. – С. 47-55.
4. Баева Ю.И., Черных Н.А. Оценка токсичности загрязненных полихлорированными бифенилами почв для высших растений // Вестник РУДН. Серия Экология и безопасность жизнедеятельности. – 2015. – С. 100-106.
5. Баева Ю.И., Черных Н.А. Оценка миграционной способности полихлорированных бифенилов в системах «почва – растение» и «почва – дождевые черви» // Гигиена и санитария. – 2016. – № 95(4). – С. 336-339.
6. Баева Ю.И., Черных Н.А. Судебная экология: учебное пособие: в 6 т. – М.: РУДН, 2018. – 332 с.
7. Бобовникова Ц.И., Хакимов Ф.И., Попова А.Ю. и др. Влияние конденсаторного завода на загрязнение окружающей среды г. Серпухова полихлорированными бифенилами // Полихлорированные бифенилы: Супертоксиканты XXI века. – 2000. – № 5. – С. 87-103.
8. Вредные химические вещества: Галоген- и кислородсодержащие органические соединения. Справочник. – СПб.: Химия, 1994. – С. 242-250.
9. Вредные вещества в промышленности: справочник для химиков, инженеров и врачей. В 3 т. Изд. 7-е, пер. и доп. Т. I. Органические вещества. / под ред. засл. деят. науки проф. Н.В.Лазарева и докт. мед. наук Э.Н. Левиной. – Л.: Изд-во «Химия», 1976. – 592 с.
10. Гексахлорбутадиен. Приложение к решению КРСОЗ-7/3. – UNEP-POPS-POPRC.7-POPRC-7-3.
11. Геннадиев А.Н., Пиковский Ю.И., Чернянский С.С., Алексеева Т.А., Ковач Р.Г. Формы и факторы накопления ПАУ в почвах при техногенном загрязнении (Московская область) // Почвоведение. – 2004. – № 7. – С. 804-818.
12. Глушков А.Н. Канцерогенез: основные понятия, источники и классификация канцерогенов // Медицина в Кузбассе. – 2003. – № 2. – С. 8-13.
13. Демин Д.И., Севостьянов С.М., Деева Н.Ф., Ильина А.А. Распределение и биологическая активность полихлорбифенилов в системе «поч-

- ва – растение» при высоких уровнях загрязнения // Теоретическая и прикладная экология. – 2007. – № 3. – С. 31-35.
14. Диоксин. Гигиенические аспекты. Информационное письмо Минздрава СССР. – М., 1990.
  15. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе его пятого совещания. Добавление. Характеристика рисков по эндосульфану. Пятое совещание. Женева, 12-16 октября 2009 года.
  16. Доклад Комитета по рассмотрению стойких органических загрязнителей о работе его девятого совещания. Добавление. Оценка регулирования рисков в отношении гексахлорбутадиена. Девятое совещание. Рим, 14-18 октября 2013 года.
  17. Ильницкий А.П. Природные источники канцерогенных углеводородов // Канцерогенные вещества в окружающей среде. – М.: Гидрометеоиздат, 1979. – С. 25-28.
  18. Ильницкий, А.П. Канцерогенные вещества в водной среде / А.П. Ильницкий, А.А. Королев, В.В. Худолей. – М.: Наука, 1993. – 220 с.
  19. Исидоров В.А. Введение в химическую экотоксикологию: учебное пособие. – СПб.: Химиздат, 1999. – 144 с.
  20. Криволуцкий Д.А., Курамшина Н.Г., Амирова З.К., Лебедева Н.В., Курамшин З.К. Накопление диоксинов земляными червями *Lumbricus terrestris* в России // *Ekologija (Vilnius)*. – 2002. – № 4. С. 30-33.
  21. Кухарчик Т.И. Загрязнение окружающей среды полихлорированными бифенилами в Беларуси // Вестник Белорусского государственного университета. – 2007. – Сер. 2. № 2. – С. 104-110.
  22. Кухарчик Т.И., Какарека С.В., Хомич В.С. и др. Полихлорированные бифенилы в почвах Белоруссии: источники, уровни загрязнения, проблемы изучения // Почвоведение. – 2007. – № 5. – С. 532-540.
  23. Майстренко В.Н., Клюев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 323 с.
  24. Максимова Е.Ю., Цибарт А.С., Абакумов Е.В. Полициклические ароматические углеводороды в почвах, пройденных верховым и низовым пожаром // Известия Самарского Науч. центра РАН. – 2013. – Т. 15. – № 3. – С. 63-68.
  25. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. – М.: Химия, 1987. – 712 с.
  26. Нгандже Т.Н, Абара Э.А, Ибе К.А, Неджи П.А. Экологическое и токсикологическое воздействие полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) на окружающую среду // Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. – 2009. – С. 75-81.
  27. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.

28. Панин М.С. Химическая экология: учебник для вузов / под ред. С.Е. Кудайбергенова; Семипалат. гос. ун-т им. Шакарима. – Семипалатинск, 2002. – 852 с.
29. Пентахлорфенол. ATSDR, 1999. URL: <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp68-c7.pdf>.
30. Покаржевский А.Д. Геохимическая экология наземных животных. – М.: Наука, 1985.
31. Проект характеристики рисков: линдан. Добавление. – UNEP/POPS/POPRC.2/17/Add.4, 2006.
32. Рубенчик Б.Л. Образование канцерогенов из соединений азота. – Киев: Наукова думка, 1990. – 220 с.
33. Севостьянов С.М., Деева Н.Ф., Ильина А.А., Демин Д.В., Шульженко Ю.В. Пространственно-временные аспекты распределения полихлорированных бифенилов в почвенном покрове г. Серпухова // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2010. – №12 (1). – С. 1-4.
34. Соловых Г.Н, Винокурова Н.В. Макрофиты гидробиоценозов и их роль в процессах выведения полихлорированных бифенилов из природных водоемов // Вестник Оренбургского государственного университета. – 2011. – № 12 (131). – С. 439-441.
35. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях. Принята 22-23 мая 2001 года, Стокгольм, Швеция (с изменениями и дополнениями). Ратифицирована Федеральным законом РФ от 27.06.2011 № 164-ФЗ. Электронный текст документа подготовлен ЗАО «Кодекс» и сверен по: Бюллетень международных договоров, № 12, 2012 год.
36. Суздорф А.Р., Морозов С.В., Кузубова Л.И., Аншиц Н.Н., Аншиц А.Г. Полициклические ароматические углеводороды в окружающей среде: источники, профили и маршруты превращения // Химия в интересах устойчивого развития. – Новосибирск, 1994. – Т. 2. – С. 133-139.
37. Тутельян В.А., Кравченко Л.В. Микотоксины (Медицинские и биологические аспекты). – М.: Медицина, 1985. – 319 с.
38. Фроловская В.Н, Пиковский Ю.И. Некоторые аспекты геохимии полициклических ароматических углеводородов // Геохимия ландшафтов и география почв. – М.: МГУ, 1982. – С. 71-83.
39. Хакимов Ф.И., Попова А.Ю., Керженцев А.С. Экологическая ситуация в городе Серпухове и перспективы ее улучшения. – М.: ПОЛТЕКС, 2000.
40. Цибарт А.С. Полициклические ароматические углеводороды в пирогенных почвах заповедных территорий (Хакасский заповедник) // География и природные ресурсы. – 2012. – № 2. – С. 50-55.
41. Черников В.А., Соколов О.А., Лукин С.В. Экология пищевых продуктов. – Белгород: Изд-во «КОНСТАНТА», 2013. – 606 с.

42. Чикидова А.Л. Полициклические ароматические углеводороды в экосистемах г. Москвы (на примере Восточного административного округа): дис. ... канд. биол. наук. – М., 2017. – 141 с.
43. ATSDR, 2002. Toxicological Profile Information Sheet for aldrin and dieldrin, update September 2002.
44. Bobovnikova T.I., Alekseeva L.B., Dibtseva A.V., Chernyk G.V., Orlinsky D.B., Pripulina I.V. et al. The influence of a capacitor plant in Serpukhov on vegetable contamination by polychlorinated biphenyls // *Sci. Total Environ.* – 2000. – 246 (1). – P. 51-60.
45. Chlordecone. Environmental Health Criteria 43. – Geneva: WHO, 1984. – 57 p.
46. Engwall M., Hjelm K. Uptake of dioxin-like compounds from sewage sludge into various plant species – assessment of levels using a sensitive bioassay // *Chemosphere.* – 2000. – 40 (9–11): 1189-1195.
47. Freeman R.A., Hileman F.D., Noble R.W., Schroy J.M. Experiments on the mobility of 2,3,7,8-tetrachlorodibenzo-p-dioxin at Times Beach, Missouri. In: Exner J.H. ed. // *Solving Hazardous Waste Problems.* – Washington: ACS Symposium Series Num, 1987. – 338 p.
48. Grenier B., Applegate T.J. (2013). Modulation of Intestinal Function Following Mycotoxin Ingestion: Meta-Analysis of Published Experiments in Animals. *Toxins* (5). – P. 396-430. – URL: <http://www.fao.org/docrep/X5036E/x5036E1e.htm>
49. IARC classification of PAH, 2015. – URL: [http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest\\_classif.php](http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/latest_classif.php)
50. Keblys M., Bernhoft A., Höfer C.C., Morrison E. et. al. (2004). The effects of the *Penicillium* mycotoxins citrinin, cyclopiazonic acid, ochratoxin A, patulin, penicillic acid, and roquefortine C on in vitro proliferation of porcine lymphocytes. *Mycopathologia* (158) 317-324.
51. Krska R., Nährer K., Richard J. L., Rodrigues I., Schuhmacher R., Slate A. B., Whitaker T. B., (2012). Guide to Mycotoxins featuring Mycotoxin Risk Management in Animal Production. BIOMIN ed. 2012.
52. Marin S., Ramos A.J., Cano-Sancho G., Sanchis V. Mycotoxins: Occurrence, toxicology, and exposure assessment // *Food and Chemical Toxicology* (60) – P. 218-237 - 2013.
53. Morillo E., Romero A.S., Maqueda C., Madrid L., Ajmone-Marsan F., Grcman H., Davidson C.M., Hursthouse A.S. and Villaverde J. Soil pollution by PAHs in urban soils: a comparison of three European cities // *Journal of Environmental Monitoring.* – 2007. – T. 9. – №. 9. – C. 1001-1008.
54. Smith E.C. Kilian, Jones C. Kevin. Particles and vegetation: implications for the transfer of particle-bound organic contaminants to vegetation // *The Science of the Total Environment.* – 2000. – V. 246. – P. 207-236.
55. Supplementary information for the derivation of SGVs for dioxins, furans and dioxin-like PCBs Science report: SC050021 // Technical Review



- dioxins, furans and dioxin-like PCBs. – Bristol: Environment Agency, 2009.
56. Tala R., Henry DeVito, Michael DeVito. Non-dioxin-like PCBs: effects and consideration in ecological risk assessment. Cincinnati, OH: Ecological Risk Assessment Support Center (ERASC). Office of Research and Development U.S. Environmental Protection Agency, 2003.
  57. The 9 New POPs. Risk Management Evaluations 2005–2008 (POPRC1-POPRC4). POPs Review Committee. Secretariat of the Stockholm Convention. UNEP. – Switzerland, 2010. – P. 11. – URL: <http://chm.pops.int.5>.
  58. UNEP, 2002b. Central and North East Asia Regional Report, Regionally Based Assessment of Persistent Toxic Substances.
  59. United Nations Environment Programme. PCB Transformers and Capacitors From Management to Reclassification and Disposal. First Issue. – Geneva, 2002.
  60. Xing-hong L.I., Ling-ling M.A., Xiu-fen L.I.U., Shan F.U., Cheng Hang-xin, Xiao-bail X.U. Polycyclic aromatic hydrocarbon in urban soil from Beijing, China // *Journal of environmental science*. – 2006. – V. 18. – № 5. – P. 944-950.
  61. Young A., Thalken C., Harrison D. Persistence, bioaccumulation and Dotoxicity of TCDD in an ecosystem threatened with massive quantities of 2,4,5-T herbicide // *Proc. West. Soc. Weed Sci.* – 1981. – 37. – P. 70-71.
  62. Zinedine A., Soriano J.M., Molto J.C., Man J. Review on the toxicity, occurrence, metabolism, detoxification, regulations and intake of zearalenone: An estrogenic mycotoxin // *Food and Chemical Toxicology* (25) – P. 1-18. – 2007.
  63. Zohair A., Salim A., Soyibo A.A., Beck A.J. Residues of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), polychlorinated biphenyls (PCBs) and organochlorine pesticides in organically-farmed vegetables // *Chemosphere*. – 2006. – 63 (4). – P. 541-553.

# ОПИСАНИЕ И ПРОГРАММА КУРСА «ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ»

**Название курса:** Химия окружающей среды.

Рекомендуется для направлений подготовки:

- 022000 «Экология и природопользование»;
- 241000 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Квалификация выпускника: бакалавр.

**Цель и задачи дисциплины.** Основной целью настоящего курса является подготовка специалистов в области охраны окружающей среды от вредного воздействия химических веществ. В задачи курса входит изучение химического состава биосферы; химических процессов, происходящих в природных средах и приводящих к дифференциации вещества, а также рассмотрение опасных и вредных химических веществ (уровней содержания, закономерностей распространения, трансформационных и миграционных процессов).

**Место дисциплины в структуре ОП ВО:** Профессиональный цикл Б.3. Данный курс носит междисциплинарный характер и изучается после освоения следующих дисциплин:

- Математического и естественнонаучного цикла Б.2: математика, информатика, химия, физика, биология, экология, почвоведение, геология, география.
- Профессионального цикла Б3: учение о биосфере, учение об атмосфере, учение о гидросфере, геохимия, основы природопользования, оценка воздействия на окружающую среду.

## **Требования к результатам освоения курса**

Процесс изучения дисциплины направлен на формирование следующих компетенций:

- владение базовыми знаниями фундаментальных разделов физики, химии и биологии в объеме, необходимом для освоения физических, химических и биологических основ в экологии и природопользования;

- владение методами химического анализа, знаниями о современных динамических процессах в природе и техносфере, о состоянии геосфер Земли, экологии и эволюции биосферы, глобальных экологических проблемах, методами отбора и анализа геологических и биологических проб, а также навыками идентификации и описания биологического разнообразия, его оценки современными методами количественной обработки информации;
- владение знаниями основ учения об атмосфере, гидросфере, биосфере и ландшафтоведении.

В результате освоения дисциплины студент должен:

**Знать:** вредные и опасные химические вещества, попадающие в объекты окружающей среды в результате антропогенной деятельности; методики определения и оценки содержания химических веществ в объектах окружающей среды;

**Уметь:** понимать суть происходящих изменений в окружающей среде и количественно оценивать их; применять экологические методы исследований при решении профессиональных задач; использовать базовые знания в области экологии и природопользования для нужд производства.

**Владеть:** современными методами и методиками проведения исследований в области экологии.

### *Сведения об авторах*

*Черных Наталья Анатольевна* – академик РАЕН, РЭА, МАНЭБ, доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой судебной экологии с курсом экологии человека Российского университета дружбы народов.

*Баева Юлия Игоревна* – профессор РЭА, кандидат биологических наук, доцент кафедры судебной экологии с курсом экологии человека Российского университета дружбы народов.

## Программа курса

*Тема 1. Химия атмосферы.* Основные химические процессы в атмосфере. Экологические проблемы загрязнения атмосферы: фотохимический смог; кислотные дожди; разрушение озонового слоя; парниковый эффект.

*Тема 2. Химия литосферы.* Строение и химический состав Земли. Распределение химических элементов в литосфере. Химическое выветривание горных пород и минералов. Добыча природных ресурсов как фактор перераспределения химических элементов в природных средах.

*Тема 3. Химия гидросферы.* Химический состав природных вод: формирование химического состава природных вод; классификация природных вод по химическому составу; характеристика основных компонентов химического состава природных вод; показатели качества воды.

*Тема 4. Химия почв.* Процессы почвообразования. Химический состав и свойства почв. Органическое вещество почвы. Строение, состав и свойства почвенных коллоидов. Поглощительная способность почв. Почвенный раствор. Кислотность, щелочность и буферность почвы. Кларки химических элементов в почвах.

*Тема 5. Тяжелые металлы в окружающей среде.* Миграционная способность тяжелых металлов в ОС. Миграция металлов в почвах. Уровни содержания и формы нахождения металлов в почвах. ТМ в природных водах и атмосферном воздухе. Накопление и распределение тяжелых металлов в растительных организмах.

*Тема 6. Радионуклиды в окружающей среде.* Естественные радионуклиды в экосистемах: естественная радиоактивность атмосферы; уровни содержания в горных породах и почвах; накопление растениями; содержание и формы нахождения в природных водах. Искусственные радионуклиды в экосистемах. Источники загрязнения природных сред естественными и искусственными радионуклидами.

*Тема 7. Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.* Источники поступления нефти и нефтепродуктов в окружающую среду. Экологические последствия нефтяного загрязнения. Изменение состояния водных экосистем. Деграция почвенного покрова. Трансформация нефти и нефтепродуктов в почвах. Жизнедеятельность организмов в условиях нефтяного загрязнения.

*Тема 8. Токсичные органические вещества в ОС. Стокгольмская конвенция о стойких органических загрязнителях (СОЗ) 2001 года. Пестициды. Диоксины. Полихлорированные бифенилы. Полиароматические углеводороды. Микотоксины. Нитрозамины.*

*Тема 9. Экологические последствия применения удобрений и химических мелиорантов. Виды удобрений: минеральные, органические, органоминеральные. Нетрадиционные виды удобрений. Риски применения осадков сточных вод в качестве удобрений. Виды и характеристика химических мелиорантов.*

***Общая трудоемкость дисциплины составляет 3 зачетные единицы.***

<b>Вид учебной работы</b>	<b>Всего часов</b>	<b>Семестры</b>
<i>Аудиторные занятия (всего)</i>	<b>64</b>	<i>1 сем.- 16 нед.</i>
<i>Лекции</i>	32	
<i>Семинары</i>	32	
<i>Самостоятельная работа (всего)</i>	<b>44</b>	
<i>Общая трудоемкость час.</i>	<b>108</b>	
<i>зач. ед.</i>	<b>3</b>	

<b>№ п/п</b>	<b>Наименование раздела дисциплины</b>	<b>Лекц.</b>	<b>Семин.</b>	<b>СРС</b>	<b>Всего час.</b>
1.	Химия атмосферы	4	4	5	<b>13</b>
2.	Химия литосферы	2	2	4	<b>8</b>
3.	Химия гидросферы	4	4	5	<b>13</b>
4.	Химия почв	4	6	5	<b>15</b>
5.	Тяжелые металлы в ОС	4	4	5	<b>13</b>
6.	Радионуклиды в ОС	4	4	5	<b>13</b>
7.	Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами	2	2	5	<b>9</b>
8.	Токсичные органические вещества в ОС	6	4	5	<b>15</b>
9.	Экологические последствия применения удобрений и химических мелиорантов.	2	2	5	<b>9</b>

## *Основная литература*

1. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия: учебник. – М.: Изд-во МГУ, 2013. – 304 с.
2. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: учебное пособие для вузов. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.
3. Химия окружающей среды: учебное пособие / С.Л. Белопухов, Н.К. Сюняев, М.В. Тютюнькова. – М.: Изд-во «Прспект», 2016. – 240 с.
4. Черных Н.А., Сидоренко С.Н. Экологический мониторинг токсикантов в биосфере. – М.: Изд-во РУДН, 2003. – 430 с.

## *Дополнительная литература*

1. Майстренко В.Н., Ключев Н.А. Эколого-аналитический мониторинг стойких органических загрязнителей: учебное пособие. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. – 323 с.
2. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989.
3. Рубенчик Б.Л. Образование канцерогенов из соединений азота. – Киев: Наукова думка, 1990. – 220 с.
4. Тутельян В.А., Кравченко Л.В. Микотоксины (Медицинские и биологические аспекты). – М.: Медицина, 1985. – 319 с.
5. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / под ред. Н.Г. Зырина, Л.К. Садовниковой. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985 г. – 208 с.
6. Черников В.А., Соколов О.А., Лукин С.В. Экология пищевых продуктов. – Белгород: Изд-во «КОНСТАНТА», 2013. – 606 с.
7. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в биогеоценозах. – М.: Агроконсалт, 2002. – 200 с.

**Описание системы контроля знаний:** Система контроля успеваемости студента в ходе изучения и по итогам курса осуществляется в соответствии с правилами системы зачетных единиц (балльно-рейтинговой системы).

## Балльно-рейтинговая система освоения курса

РАЗДЕЛ	ТЕМА	Посещение лекций	Работа на семинарах	Реферат	Контрольная работа	Итоговая аттестация	БАЛЛЫ ТЕМЫ	БАЛЛЫ РАЗДЕЛА
Химия гео-сфер	1. Химия атмосферы	2	2		15		7	40
	2. Химия литосферы	2	2				7	
	3. Химия гидросферы	2	2				8	
	4. Химия почв	3	3				9	
Химическое загрязнение окружающей среды	5. Тяжелые металлы в ОС	2	2	24	15	14	10	40
	6. Радиоактивное загрязнение ОС	1	1				10	
	7. Загрязнение ОС нефтью и нефтепродуктами	1	1				10	
	8. Токсичные загрязняющие вещества в ОС	2	2				10	
Удобрения и химические мелиоранты	9. Экологические последствия применения удобрений и химических мелиорантов	1	1				6	6
ИТОГО: 100 баллов		16	16	24	30	14*	86	<del>86</del> 100

**Соответствие систем оценок** (используемых ранее оценок итоговой академической успеваемости, оценок ECTS и балльно-рейтинговой системы (БРС) оценок текущей успеваемости) в соответствии с Приказом Ректора № 564 от 20.06.2013 г.

Баллы БРС	Традиционные оценки в РФ	Оценки ECTS
95 – 100	5	A
86-94		B
69-85	4	C
61-68	3	D
51-60		E
31-50	2	FX
0-30		F
51-100	Зачет	Passed

## Темы рефератов

1. Экологические последствия загрязнения окружающей среды цинком и кадмием.
2. Ртуть в природных средах.
3. Свинец и медь в почвах: содержание и закономерности накопления.
4. Хром в экосистемах: уровни содержания и закономерности распространения.
5. Уровни содержания молибдена и кобальта в природных средах.
6. Никель в биосфере.
7. Ванадий и вольфрам: источники эмиссии и уровни содержания в окружающей среде.
8. Марганец в почвах: уровни содержания и закономерности распространения.
9. Экологические последствия загрязнения окружающей среды нефтью и нефтепродуктами.
10. Оценка состояния водных объектов в условиях загрязнения нефтью и нефтепродуктами.
11. Влияние нефтяного загрязнения на состояние почв.
12. Трансформация компонентов нефти в почвах в зависимости от природно-климатических условий.
13. Стойкие органические загрязнители (СОЗ).
14. Диоксины в окружающей среде.
15. Полихлорированные бифенилы в окружающей среде.
16. Полициклические ароматические углеводороды в природных средах.
17. Пестициды: классификация и экологические последствия их применения.
18. Микотоксины и здоровье человека.
19. Микотоксины, продуцируемые грибами рода *Aspergillus*.
20. Микотоксины, продуцируемые грибами рода *Penicillium*.
21. Микотоксины, продуцируемые грибами рода *Fusarium*.
22. Экологические последствия применения минеральных и органических удобрений.
23. Нетрадиционные виды удобрений.
24. Экологические проблемы, связанные с применением химических мелiorантов.



Учебное издание

**Юлия Игоревна Баева  
Наталья Анатольевна Черных**

**ХИМИЯ БИОСФЕРЫ И ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ  
БЕЗОПАСНОСТЬ**

*Учебное пособие*

**В двух частях**

**Часть 2**

**ТОКСИКАНТЫ В БИОСФЕРЕ: ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА  
И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ**

Редактор *И.Л. Панкратова*  
Технический редактор *Н.А. Ясько*  
Компьютерная верстка *М.Н. Заукиной*  
Дизайн обложки *Ю.Н. Ефремовой*

Тематический план изданий  
учебной и научной литературы 2019 г., №

Подписано в печать 00.00.2019 г. Формат 60×90/16. Печать офсетная.  
Усл. печ. л. 0,0. Тираж 100 экз. Заказ

---

Российский университет дружбы народов  
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3

---

Типография РУДН  
115419, ГСП-1, г. Москва, ул. Орджоникидзе, д. 3, тел. (495) 952-04-41

