

КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.В.Чибисова, Е.К.Долгань

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ



**Калининград
1998**

КАЛИНИНГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Н.В. Чибисова, Е.К. Долгань

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Калининград
1998

УДК 574:54

Чибисова Н.В., Долгань Е.К. Экологическая химия: Учебное пособие / Калинингр. ун-т. - Калининград, 1998. - 113 с. - ISBN 5-88874-108-6.

В учебном пособии объединены основные положения экологической химии. Актуальный материал, посвященный экологии и охране природы, ориентирован на интеграцию химических знаний со знаниями смежных естественнонаучных дисциплин. Рассмотрены вопросы химической экологии, химии окружающей среды и промышленной токсикологии. Уделено внимание проблемам мониторинга и управления качеством природной среды, основным направлениям охраны природы.

Предназначено для студентов химических специальностей вузов; будет полезно также преподавателям и учащимся средних учебных заведений.

Рецензент: зав. каф. ихтиологии и экологии КГТУ, д-р биол. наук, профессор В.А. Шкицкий.

Печатается по решению редакционно-издательского Совета Калининградского государственного университета.

Наталья Викторовна Чибисова, Елена Кондратьевна Долгань

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Лицензия № 020345 от 14.01.1997 г.

Редактор Н.Н. Мартынюк.

Оригинал-макет подготовлен Д.В. Голубиным.

Подписано в печать 28.09.1998 г. Формат 60×90 ¹/₁₆.

Бумага для множительных аппаратов. Ризограф. Усл. печ. л. 7,1.

Уч.-изд. л. 7,5. Тираж 170 экз. Заказ .

Калининградский государственный университет,
236041, г. Калининград, ул. А. Невского, 14

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время экология представляет собой сложный интегрированный комплекс наук. Специалисты-химики должны иметь достаточно ясное понимание вопросов взаимоотношения современного технизированного общества и окружающей среды, функционирования биосферы в условиях все усиливающегося антропогенного давления, методов анализа природных объектов, контроля качества окружающей среды и места химии в экологической науке.

Экологические проблемы всегда необычайно трудны тем, что они многосвязные, охватывают целую систему отношений живых организмов и неживой природы. Для современной экологии характерно как изучение существующих процессов равновесия, так и поиск новых условий. Экология как наука, охватывающая круг явлений в биосфере, тесно связана с вопросами биологии, химии, химической технологии, сельского хозяйства и др.

Так как в основе жизни, как и в основе изменения химического состава биосферы, лежат химические процессы, для описания и управления динамическим равновесием в биосфере необходимо знание химических механизмов взаимодействия между отдельными подсистемами. Эта область экологии оформилась в отдельную научную дисциплину - химическую экологию, под которой понимается наука о химических взаимодействиях между живыми организмами и неживой природой. В задачи химической экологии входят вопросы о степени влияния отдельных видов антропогенных воздействий на живую природу, предсказания возможных экологических последствий химических загрязнений. Доминирующим аспектом здесь является биологический.

Существует и другой аспект взаимоотношения химии и экологии, который изучает качественный и количественный состав антропогенных загрязнений биосферы в результате производственной и сельскохозяйственной деятельности человека и механизмы химических превращений веществ в окружающей среде. В решении этих проблем доминирующим является химический аспект, который больше входит в компетенцию специалистов в области химии, чем биологии. Эта область знаний получила название экологической химии, под которой понимается наука об антропогенных

химических загрязнениях и о механизмах их превращений в биосфере. Задача экологической химии - максимальное уменьшение уровня нагрузки антропогенных воздействий за счет разработки новых или модификации существующих технологических процессов, разработки способов эффективной очистки отходов производств, разработки способов прогнозирования и регуляции уровня химического загрязнения в объектах окружающей среды. Сюда же относят: рекомендации по разработке новых препаратов, употребляемых в сельском хозяйстве и бытовой химии; рекомендации по профилактике других процессов, приводящих к загрязнению окружающей среды; решение вопросов, связанных с порчей пищевых продуктов, разрушением конструкционных материалов и др.

Для решения проблем охраны окружающей среды необходимы исследования того, как ведут себя в ней, к каким последствиям приводят новые виды химических соединений, попадающих в круговорот веществ в биосфере в результате человеческой деятельности, то есть требуется качественно новый подход к оценке взаимодействия человека с окружающей средой и его влиянию на скорость и направление антропогенных и природных факторов. Наряду с констатацией происходящих в природе часто негативных изменений нужно переходить к прогнозированию и управлению качеством среды обитания.

1. ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ

1.1. Экологические факторы среды

Окружающая организм среда - это природные тела и явления, с которыми она находится в прямых или косвенных отношениях. Условия среды, способные оказывать прямое или косвенное влияние на живые организмы, называются экологическими факторами. Существует несколько классификаций экологических факторов среды. Наиболее простой и ставшей классической является классификация, по которой экологические факторы среды делятся на две категории: абиотические факторы (факторы неживой природы) и биотические факторы (факторы живой природы).

К абиотическим факторам относятся климатические - свет, температура, влага, движение воздуха, давление; эдафогенные (почвенные) - механический состав, влагоемкость, воздухопроницаемость, плотность; орографические - рельеф, высота над уровнем моря, экспозиция склона; химические - газовый состав воздуха, солевой состав среды, концентрация, кислотность и состав почвенных растворов.

К биотическим факторам относятся фитогенные (растительные организмы), зоогенные (животные), микробиогенные (вирусы, простейшие, бактерии, риккетсии) и антропогенные (деятельность человека).

Оригинальную классификацию экологических факторов предложил А.С. Мончадский (1962), исходя из того, что приспособительные реакции организмов к тем или иным факторам среды определяются степенью постоянства этих факторов. Это:

- первичные периодические факторы (температура, свет), зависящие от периодичности вращения Земли и смены времен года;
- вторичные периодические факторы (влажность, осадки, динамика растительной пищи, содержание растворенных газов в воде, внутривидовые взаимодействия) как следствие первичных периодических;
- непериодические факторы (эдафические факторы, взаимодействие между разными видами, антропогенные воздействия, почвенно-грунтовые факторы), не имеющие правильной периодичности.

Воздействие химического компонента абиотического фактора на живые организмы выражается в существовании некоторых верхних и нижних границ амплитуды допустимых колебаний отдельных факторов (температура, соленость, pH, газовый состав и др.), то есть определенный режим существования. Чем шире пределы какого-либо фактора, тем выше устойчивость, или, как ее называют, толерантность, данного организма.

Лимитирующим фактором развития растений является элемент, концентрация которого лежит в минимуме. Это определяется законом, называемым законом минимума Ю.Либиха (1840). Либих, химик-органик, один из основоположников агрохимии, выдвинул теорию минерального питания растений. Урожай культур часто лимитируется элементами питания, присутствующими не в избытке, такими как CO_2 и H_2O , а теми, которые требуются в ничтожных количествах. Например: бор - необходимый элемент питания растений, но его мало содержится в почве. Когда его запасы исчерпываются в результате возделывания одной культуры, то рост растений прекращается, если даже другие элементы находятся в изобилии. Закон Либиха строго применим только в условиях стационарного состояния. Необходимо учитывать и взаимодействие факторов. Так, высокая концентрация или доступность одного вещества или действие другого (не минимального) фактора может изменять скорость потребления элемента питания, содержащегося в минимальном количестве. Иногда организм способен заменять (частично) дефицитный элемент другим, более доступным и химически близким ему. Так, некоторым растениям нужно меньше цинка, если они растут на свету, а моллюски, обитающие в местах, где есть много стронция, заменяют им частично кальций при построении раковины.

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

1) раздражители, вызывающие приспособительные изменения физиологических и биохимических функций (например, повышение температуры воздуха ведет к увеличению потоотделения у млекопитающих и к охлаждению тела);

2) ограничители, обуславливающие невозможность существования в данных условиях (например, недостаток влаги в засушливых районах препятствует проникновению туда многих организмов);

3) модификаторы, вызывающие анатомические и морфологические изменения организмов (например, запыленность окружающей среды в индустриальных районах некоторых стран привела к образованию черных бабочек березовых пядениц, сохранивших свою светлую окраску в сельских местностях);

4) сигналы, свидетельствующие об изменении других факторов среды.

В характере воздействия экологических факторов на организм выявлен ряд общих закономерностей.

Закон оптимума - положительное или отрицательное влияние фактора на организмы - зависит от силы его воздействия. Недостаточное или избыточное действие фактора одинаково отрицательно сказывается на жизнедеятельности особей. Благоприятная сила воздействия экологического фактора называется зоной оптимума. Одни виды выносят колебания в широких пределах, другие - в узких. Широкая пластичность к какому-либо фактору обозначается прибавлением частицы «эври», узкая - «стено» (эвритермные, стенотермные - по отношению к температуре, эвриотопные и стеноотопные - по отношению к местам обитания).

Неоднозначность действия фактора на разные функции. Каждый фактор неоднозначно влияет на разные функции организма. Оптимум для одних процессов может быть неблагоприятным для других. Например, температура воздуха более 40°C у холоднокровных животных увеличивает интенсивность обменных процессов в организме, но тормозит двигательную активность, что приводит к тепловому оцепенению.

Взаимодействие факторов. Оптимальная зона и пределы выносливости организмов по отношению к какому-либо из факторов среды могут смещаться в зависимости от того, с какой силой и в каком сочетании действуют одновременно другие факторы. Так, жару легче переносить в сухом, а не во влажном воздухе. Угроза замерзания выше при морозе с сильным ветром, нежели в безветренную погоду. Вместе с тем взаимная компенсация действия факторов среды имеет определенные пределы и полностью заменить один из них другим нельзя. Дефицит тепла в полярных областях нельзя восполнить ни обилием влаги, ни круглосуточной освещен-

ностью в летнее время. Для каждого вида животных необходим свой набор экологических факторов.

Воздействие химического компонента абиотического фактора на живые организмы. Абиотические факторы создают условия обитания растительных и животных организмов и оказывают прямое или косвенное влияние на жизнедеятельность последних. К абиотическим факторам относятся элементы неорганической природы: материнская порода почвы, химический состав и влажность последней, солнечный свет, теплота, вода и ее химический состав, воздух, его состав и влажность, барометрическое и водное давление, естественный радиационный фон и др. Химическими компонентами абиотических факторов являются питательные вещества, следы элементов, концентрация углекислого газа и кислорода, ядовитые вещества, кислотность (pH) среды.

Влияние pH на выживаемость организмов-гидробионтов. Большинство организмов не выносят колебаний величины pH. Обмен веществ у них функционирует лишь в среде со строго определенным режимом кислотности-щелочности. Концентрация водородных ионов во многом зависит от карбонатной системы, которая является важной для всей гидросферы и описывается сложной системой равновесий, устанавливающихся при растворении в природных пресных водах свободного CO₂, по реакции:



Именно эта реакция является причиной того, что pH пресных природных вод редко бывает теоретически нейтральной, то есть равной 7. Чаще всего pH чистой воды колеблется от 6,9 до 5,6. В природе приведенное выше равновесие в чистом виде не существует, так как на природные воды оказывает действие многочисленные факторы: температура, давление, содержание в атмосфере кислорода, аммиака, диоксида и триоксида серы, азота, состав пород по которым протекает река или расположено озеро. pH сравнительно легко измерить, поэтому его изучили во многих водных местообитаниях. Если pH не приближается к крайнему значению (от 6,5 до 8,5), то сообщества способны компенсировать изменения этого фактора и толерантность сообщества к диапазону pH, встречающемуся в природе, весьма значительна. Так как изменение pH пропорционально изменению количества CO₂, pH может служить индикатором скорости общего метаболизма сообщества (фотосинтеза и дыхания). В воде с низким pH содержится мало биогенных элементов, в связи с чем продуктивность здесь мала. pH сказывается и на распределении водных организмов. Растения растут в воде с pH ниже 7,5 (*Isoetes* и *Sparganium*), от 7,7 до 8,8 (*Potamogeton* и *Elodea canadensis*), от 8,4 до 9,0 (*Typha angustifolia*). Развитие сфагновых мхов стимулируют кислые воды торфяников, в которых очень редки моллюски,

ввиду отсутствия извести, зато часто встречаются личинки двукрылых из рода *Chaoborus*. Рыбы выносят рН в пределах от 5,0 до 9,0, но некоторые виды способны приспосабливаться к значению рН до 3,7. При рН > 10 вода губельна для всех рыб. Максимальная продуктивность вод приходится на рН между 6,5 и 8,5. В таблице 1.1 указаны основные величины рН для пресноводных рыб Европы.

Аэробные и анаэробные организмы. Аэробными организмами называются такие организмы, которые способны жить и развиваться только при наличии в среде свободного кислорода, используемого ими в качестве окислителя. К аэробным организмам принадлежат все растения, большинство простейших и многоклеточных животных, почти все грибы, то есть подавляющее большинство известных видов живых существ. У животных жизнь в отсутствие кислорода (анаэробноз) встречается как вторичное приспособление. Аэробные организмы осуществляют биологическое окисление главным образом посредством клеточного дыхания. В связи с образованием при окислении токсичных продуктов неполного восстановления кислорода, аэробные организмы обладают рядом ферментов (каталаза, супероксиддисмутаза), обеспечивающих их разложение и отсутствующих или слабо функционирующих у облигатных анаэробов, для которых кислород оказывается вследствие этого токсичным. Наиболее разнообразна дыхательная цепь у бактерий, обладающих не только цитохромоксидазой, но и другими терминальными оксидазами. Особое место среди аэробных организмов занимают организмы, способные к фотосинтезу, - цианобактерии, водоросли, сосудистые растения. Выделяемый этими организмами кислород обеспечивает развитие всех остальных аэробных организмов. Организмы, способные развиваться при низкой концентрации кислорода (≤ 1 мг/л), называются микроаэрофилами.

Анаэробные организмы способны жить и развиваться при отсутствии в среде свободного кислорода. Термин «анаэробы» ввел Луи Пастер, открывший в 1861 году бактерии маслянокислого брожения. Распространены они главным образом среди прокариот. Метаболизм их обусловлен необходимостью использовать иные окислители, чем кислород. Многие анаэробные организмы, использующие органические вещества (все эукариоты, получающие энергию в результате гликолиза), осуществляют различные типы брожения, при которых образуются восстановленные соединения - спирты, жирные кислоты. Другие анаэробные организмы - денитрифицирующие (часть из них восстанавливает окисное железо), сульфатвосстанавливающие, метанообразующие бактерии - используют неорганические окислители: нитрат, соединения серы, CO_2 . Анаэробные бактерии разделяются на группы маслянокислых и т.д. в соответствии с основным продуктом обмена. Особую группу анаэробов составляют фототрофные

бактерии. По отношению к O_2 анаэробные бактерии делятся на облигатных, которые неспособны использовать его в обмене, и факультативных (например, денитрифицирующие), которые могут переходить от анаэробно-биоза к росту в среде с O_2 . На единицу биомассы анаэробные организмы образуют много восстановленных соединений, основными продуцентами которых в биосфере они и являются. Последовательность образования восстановленных продуктов (N_2 , Fe^{2+} , H_2S , CH_4), наблюдаемая при переходе к анаэробно-биозу, например в донных отложениях, определяется энергетическим выходом соответствующих реакций. Анаэробные организмы развиваются в условиях, когда O_2 полностью используется аэробными организмами, например в сточных водах, илах.

Таблица 1.1

Значения рН для пресноводных рыб Европы (по Р.Дажо, 1975)

рН	Характер воздействия на пресноводных рыб
3,0 - 3,5	Гибельно для рыб; выживают некоторые растения и беспозвоночные
3,5 - 4,0	Гибельно для лососевых рыб; плотва, окунь, щука могут выжить после акклиматизации
4,0 - 4,5	Гибельно для многих рыб, размножается только щука
4,5 - 5,0	Опасно для икры лососевых рыб
5,0 - 9,0	Область, пригодная для жизни
9,0 - 9,5	Опасно для окуня и лососевых рыб в случае длительного воздействия
9,5 - 10,0	Вредно для развития некоторых видов, гибельно для лососевых при большой продолжительности воздействия
10,0 - 10,5	Переносится плотвой в течение очень короткого времени
10,5 - 11,5	Смертельно для всех рыб

Влияние количества растворенного кислорода на видовой состав и численность гидробионтов. Степень насыщенности воды кислородом обратно пропорциональна ее температуре. Концентрация растворенного O_2 в поверхностных водах изменяется от 0 до 14 мг/л и подвержена значительным сезонным и суточным колебаниям, которые в основном зависят от соотношения интенсивности процессов его продуцирования и потребления. В случае высокой интенсивности фотосинтеза вода может быть значительно пересыщена O_2 (20 мг/л и выше). В водной среде кислород является ограничивающим фактором. O_2 составляет в атмосфере 21% (по объему) и около 35% от всех газов, растворенных в воде. Растворимость его в морской воде составляет 80% от растворимости в пресной воде. Распределение кислорода в водоеме зависит от температуры, перемещения слоев воды, а

также от характера и количества живущих в нем организмов. Выносимость водных животных к низкому содержанию кислорода у разных видов неодинакова. Среди рыб установлено четыре группы по их отношению к количеству растворенного кислорода:

- 1) 7 - 11 мг / л - форель, гольян, подкаменщик;
- 2) 5 - 7 мг / л - хариус, пескарь, голавль, налим;
- 3) 4 мг / л - плотва, ерш;
- 4) 0,5 мг / л - карп, линь.

Некоторые виды организмов приспособились к сезонным ритмам в потреблении O_2 , связанными с условиями жизни. Так, у рачка *Gammarus Linnaeus* выявили, что интенсивность дыхательных процессов возрастает вместе с температурой и изменяется в течение года. У животных, живущих в местах, бедных кислородом (прибрежный ил, донный ил), обнаружены дыхательные пигменты, служащие резервом кислорода. Эти виды способны выживать, переходя к замедленной жизни, к анаэробизму или благодаря тому, что у них имеется d-гемоглобин, обладающий большим сродством к кислороду (дафнии, олигохеты, полихеты, некоторые пластинчатожаберные моллюски). Другие водные беспозвоночные поднимаются за воздухом на поверхность. Это имаго жуков-плавунцов и водолюбов, гладыши, водяные скорпионы и водяные клопы, прудовики и катушка (брюхоногие моллюски). Некоторые жуки окружают себя воздушным пузырьком, удерживаемым волоском, а насекомые могут использовать воздух из воздухоносных пазух водяных растений.

Зависимость живых организмов от концентрации минеральных солей в среде. В естественных водах концентрация минеральных солей весьма различна. В пресной воде максимальное содержание растворенных веществ равно 0,5 г/л. В морской воде среднее содержание растворенных солей 35 г/л. В солоноватых водах этот показатель очень изменчив. Соленость обычно выражается в промилле (‰) и является одной из основных характеристик водных масс, распределения морских организмов, элементов морских течений и т.д. Особую роль она играет в формировании биологической продуктивности морей и океанов, так как многие организмы очень восприимчивы к незначительным ее изменениям. Многие виды животных являются целиком морскими (многие виды рыб, беспозвоночных и млекопитающих).

В солоноватых водах обитают виды, способные переносить повышенную соленость. В эстуариях, где соленость ниже 3 ‰, морская фауна беднее. В Балийском море, соленость которого составляет 4 ‰, встречаются баянусы, кольчецы, а также коловратки и гидроиды.

Водные организмы подразделяются на пресноводные и морские по степени солености воды, в которой они обитают. Сравнительно немногие растения и животные могут выдерживать большие колебания солености. Такие виды обычно обитают в эстуариях рек или в соленых маршах и носят названия эвригалинных. К ним относятся многие обитатели литорали (соленость около 35 ‰), эстуариев рек, солоноватоводных (5 - 35 ‰) и ультрасоленых (50 - 250 ‰), а также проходные рыбы, нерестящиеся в пресной воде (< 5 ‰). Наиболее удивительный пример - рачок *Artemia salina*, способный существовать при солености от 20 до 250 ‰ и даже переносить полное временное опреснение. Способность существовать в водах с различной соленостью обеспечивается механизмами осморегуляции, которую поддерживают относительно постоянные концентрации осмотически активных веществ в жидкостях внутренней среды.

По отношению к солености среды животные делятся на стеногалинных и эвригалинных. Стеногалинные животные - животные, не выдерживающие значительные изменения солености среды. Это подавляющее число обитателей морских и пресных водоемов. Эвригалинные животные способны жить при широком диапазоне колебаний солености. Например, улитка *Hydrobia ulvae* способна выживать при изменении концентрации NaCl от 50 до 1600 ммоль/мл. К ним относятся также медуза *Aurelia aurita*, съедобная мидия *Mutilus edulis*, краб *Carcinus maenas*, аппендикулярия *Oikopleura dioica*.

Устойчивость по отношению к изменению солености меняется с температурой. Например, гидроид *Cordylophora caspia* лучше переносит низкую соленость при невысокой температуре; десятиногие раки переходят в малосоленые воды, когда температура становится слишком высокой. Виды, обитающие в солоноватых водах, отличаются от морских форм размерами. Так, краб *Carcinus maenas* в Балтийском море имеет маленькие размеры, а в эстуариях и лагунах - крупные. То же можно сказать и о съедобной мидии *Mutilus edulis*, имеющей в Балтийском море средний размер 4 см, в Белом море - 10 - 12 см, а в Японском - 14 - 16 см в соответствии с увеличением солености. Кроме того, от солености среды зависит и строение эвригалинных видов. Рачок артемия при солености 122 ‰ имеет размер 10 мм, при 20 ‰ достигает 24 - 32 мм. Одновременно изменяется форма тела, придатков и окраска.

1.2. Химические экорегуляторы

Живые организмы, принадлежащие к растительному или животному царству, влияют на свое окружение путем взаимно перекрещивающего действия различных молекул. Эти взаимодействия могут происходить ме-

жду животными, растениями, между животными и растениями. Кроме того, неживая природа также воздействует на животных и растения. Изучением таких взаимодействий и химических веществ, служащих посредниками при этом, занимается химическая экология.

Успехи химической экологии во многом обязаны появлению новых физико-химических методов исследования, позволяющих установить структуру вещества в субмиллиграммовом количестве. Основы химической экологии изложены Флоркиным (1966), разработавшим терминологию и сформулировавшим основные идеи и направления новой науки.

Химические взаимодействия осуществляются при передаче закодированных сообщений при помощи специфических молекул, а также используются для защиты или нападения на всех уровнях эволюционного развития.

Сложность взаимоотношений между организмами выражается в характере действия данного организма на среду (межвидовое или внутривидовое) - являются ли они благоприятными или вредными для оказываемого их вида. Ниже приведена классификация различных типов химических воздействий организма на среду.

Классификация типов химических воздействий организма на среду (по М. Барбье, 1978)

I. Вещества, участвующие в межвидовых (аллелохимических) взаимодействиях

А. *Алломоны* (приносят пользу организму-продуценту):

1. Отпугивающие вещества.
2. Вещества, прикрывающие бегство (чернильная жидкость у головоногих моллюсков).
3. Супрессоры (антибиотики).
4. Яды.
5. Индукторы (вызывают образование галлусов, узелков и т.п.).
6. Противоядия.
7. Приманки (привлекают добычу к организму-хищнику).

Б. *Кайромоны* (приносят пользу организму-реципиенту):

1. Вещества, привлекающие к пище.
2. Индукторы, стимулирующие адаптацию (например, фактор, вызывающий образование шипов у коловраток).
3. Сигналы, предупреждающие реципиента об опасности или токсичности.
4. Стимуляторы (факторы роста).

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

II. Вещества, участвующие во внутривидовых взаимодействиях

А. *Аутоксины* (отбросы, токсичные для организма-производителя и не приносящие пользы другим видам).

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

В. *Феромоны*:

1. Половые феромоны.
2. Общественные феромоны.
3. Феромоны тревоги и обороны.
4. Феромоны-метчики (отмечают территорию обитания и т.п.).

Флоркин предложил термин «ко-актон» для всех биологически активных веществ, способных к любому из химических взаимодействий. Каждая молекула соответствует определенному сигналу, потенциальным носителем которого она является. Передача информации при помощи молекул относится к одному из аспектов кибернетики. Автоматизм поведения насекомых связан с восприятием таких сигналов. Расшифровка таких химических сообщений позволит лучше понять характер взаимосвязей в экологических системах и, возможно, управлять ими, позволяя сохранить природные равновесия в борьбе с загрязнением среды.

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

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

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

Явление химического взаимодействия между живыми организмами начинается на уровне биосферы. Ежегодно в воздушное пространство планеты поступает около 1 млрд. т летучих органических веществ. Количество органического вещества, выносимого реками в океан и выпускаемого в океан его обитателями - в первую очередь планктоном, тоже весьма значительно. Органическая материя играет роль питательной среды и участвует в сложных биохимических циклах. При посредстве веществ (химических телемедиаторов) поддерживается биологическое равновесие между обитателями океана.

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

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

Химическое оружие, применяемое живыми организмами в борьбе за сохранение вида весьма многообразно: от токсинов и ядов до средств маскировки. Оно используется как средство нападения, если животное имеет специализированные органы с ядом. Токсичные вещества могут находиться в самом организме-продуcente, в этом случае оборонительный характер такого оружия проявляется только при нападении на организм-продуцент. Все ядовитые животные могут быть разделены на три категории. Активные ядовитые животные имеют ядовитые железы или органы, которые используют для нападения. Пассивные ядовитые животные используют яд только в целях обороны. Отравленные ядовитые животные содержат яд в организме, и токсичность их проявляется при столкновении с ними или упот-

реблении их в пищу. В природе существует множество ядовитых веществ и большое число способов их использования.

Микотоксины опасны для животных и человека. К ним относится спорынья ржи, содержащаяся в муке, которая вызывала гангренозный эрготизм (антонов огонь), и в давние времена приводившая к эпидемиям. Ядом в данном случае являются производные лизергиновой кислоты: эрготамин и другие полипептидные эргоалкалоиды. Отравление продуктов питания токсинами низших грибов - явление, распространенное в повседневной жизни. Способность грибов к синтезу огромного числа разнообразных токсических веществ выяснилась в результате работ по производству антибиотиков. Афлатоксины содержатся в арахисе, различных видах зерновых и бобовых, в комбикормах для скота, обезвоженных пищевых концентратах и, как правило, накапливаются в процессе хранения. Сегодня известно около двадцати разных афлатоксинов, принадлежащих к группам В₁ и G₁ и вызывающих отравление. Охратоксин А вызывает некрозы печени у животных, питающихся зараженными этими грибами кормами. Экзему кожи лица способны вызвать сапрофиты, живущие на разлагающихся злаковых растениях и выделяющих эпилитиадикетопиперазины. Группой опасных для печени веществ (гепатотоксинов) является группа полиядерных оксихинонов, продуцируемых различными видами низших грибов, растущими преимущественно на рисе. Циклические пептиды бледной поганки приводят к смертельному исходу при попадании грибов в пищу. Для поганок характерны две группы ядовитых веществ: фаллотоксины, представителем которых является фаллоидин и аматоксины, например α -аманитин, смертельная доза которого для человека составляет 0,1 мг/кг.

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

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

В ответ на заражение грибами-патогенами некоторые растения способны вырабатывать фунгицидные вещества. Таким же свойством обладают некоторые микроорганизмы, способные вырабатывать вещества, которые мы называем антибиотиками, обладающие ярко выраженным аллелохимическим действием. Работы Вюймера (1889), Пастера и Жубера (1887), Флеминга (1929) подготовили почву для выделения в индивидуальном состоянии первых антибиотиков - пенициллинов (1943-1945), вырабатываемых плесенью *Penicillium notatum*. Пенициллины эффективно угнетают рост стафилококков и многих других бактерий. Антибиотики относятся к самым различным классам органических соединений: терпеноиды (рорицин, стрептомицин), полипептиды (грамицидин), депсипептиды (энниатин А), макролиды (содержащие макроциклическое лактонное кольцо), нуклеозиды (пуромицин), внутрикомплексные соединения, содержащие ионы тяжелых металлов - железа и меди (ферриминцин), конденсированные полиядерные системы (тетрациклины). Обладание свойствами к выработке таких веществ, как антибиотики, дает микроорганизму-продуценту очевидное преимущество в приспособляемости к среде.

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

Согласно классификации эти вещества мы должны отнести к алломонам.

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

Эволюционное развитие членистоногих привело к появлению у них широкого арсенала средств химической защиты (а нередко и нападения). Жалящие перепончатокрылые, к которым относятся пчелы, осы, шершни, обладают секретирующими яд железами и весьма совершенным аппара-

том, позволяющим им впрыскивать этот яд в тело противника. Многие позвоночные, в том числе и человек, чувствительны к яду членистоногих. В состав яда насекомых входят фосфолипазы А и В, серотонин, гистамин, ацетилхолин, гиалуронидаза и др.

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

Некоторые позвоночные животные также способны вырабатывать яды, природа которых весьма разнообразна. Батрахотоксин, которым пользуются южноамериканские индейцы при изготовлении отравленных стрел, представляет собой стероидный алкалоид и впервые был выделен из лягушки *Phyllobates aurotaenia*. Перечень ядовитых позвоночных животных достаточно велик. Следует отметить, что позвоночные, у которых есть специализированные железы с сильнодействующим ядом и приспособления для введения его в тело другой особи, являются активными, тогда как те ядовитые животные, у которых такого приспособления нет, ведут пассивный и скрытый образ жизни. Число работ, посвященных изучению ядов, достигает до 10000 в год.

В химических взаимодействиях между живыми организмами важное место занимает мимикрия, выражающаяся внешним сходством незащищенных животных с предметами окружающей среды и растениями (мимезия) или защищенными животными (миметизм). С точки зрения эволюции обладание химическим оружием есть фактор, облегчающий приспособление к среде. Предупреждающая сигнализация является одним из вариантов защиты. В окраске насекомых участвуют пигменты, относящиеся к самым разным типам сопряженных систем: меланины, оммохромы, птерины, каротиноиды, флавоны, пигменты желчи и т.д.

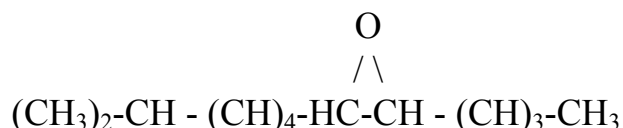
Миметизм - средство защиты только от высокоорганизованных животных (преимущественно позвоночных) - эффективен лишь в том случае, если имитатор обитает в той же местности, что и модель, и значительно уступает ей в численности. Различают две формы - бейтсовский миметизм (Г.Бейтс), при котором бабочки-белянки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

сложных явлений, пониманию которых пока еще препятствует фрагментарный характер наших знаний.

Феромоны - биологически активные вещества, выделяемые животными в окружающую среду и специфически влияющие на поведение или физиологическое состояние других особей того же вида. Одним из первых в чистом виде выделен половой феромон самки тутового шелкопряда - бомбикол: $\text{HO-CH}_2(\text{CH}_2)_8\text{-CH=CH-CH=CH-(CH}_2)_2\text{-CH}_3$. Обычно феромоны секретируются специальными железами, а их восприятие осуществляется посредством хеморецепторов. По химическому строению феромоны весьма разнообразны и не образуют однородной группы химических соединений (терпеноиды, стероиды, насыщенные или предельные кислоты, альдегиды, спирты и др.). Феромоны наземных животных должны обладать некоторой минимальной летучестью, что ограничивает их молекулярную массу (не более 300). Активность феромонов проявляется в чрезвычайно низких концентрациях. Выделяемые животными феромоны представляют собой смесь нескольких компонентов, каждый из которых может обладать активностью. Обычно феромоны видоспецифичны, однако могут оказывать заметное действие на представителей других родственных видов. Существуют различные классификации феромонов. В зависимости от характера вызываемого эффекта различают:

- половые феромоны (половые аттрактанты, афродизиаки), обеспечивающие встречу и узнавание особей разного пола и стимулирующие половое поведение;
- феромоны тревоги;
- следовые феромоны;
- агрегационные феромоны (вызывают скопление большого числа особей);
- феромоны для мечения территорий;
- пищевые аттрактанты.

Наиболее изучены феромоны насекомых. У рыб и земноводных обнаружены половые феромоны и феромоны тревоги. Пахучие выделения млекопитающих могут влиять на половые, материнские, территориальные, агрессивные и другие формы поведения, а также на физиологическое и эмоциональное состояние других особей. Феромоны являются потенциально эффективными средствами управления поведением животных. Половые аттрактанты и агрегационные феромоны применяются в биологических методах борьбы с насекомыми-вредителями, заменяя в ряде случаев пестициды. Диапазон действия этих веществ составляет от нескольких миллиметров до нескольких километров. Например, половой аттрактант самки тутового шелкопряда диспарлюр



привлекает самца при концентрации $3 \cdot 10^{-19}$ г вещества в 1 см³ воздуха. Представителем агрегационного аттрактанта может служить грандлур - смесь (Z)-2-(3-диметилциклогексилена) этанола, (E)-изомеров 2-(3,3-диметилциклогексидиена) ацетальдегида и (+)-(Z)-2-изопропенил-1-метилциклобутанэтанола, при помощи которого самцы хлопкового долгоносика привлекают особей своего вида. Аттрактант, привлекающий к месту откладки яиц, может испускать растение-хозяин. Например, у корневой капустной моли откладку стимулирует аллилизотиоцианат, испускаемый растениями семейства крестоцветных; у mosкитов - α-аминокислоты (α-валин, α-лейцин, α-лизин, α-пролин, Dα-аланин, глицин). Феромоны следа входят в состав пахучих смесей, которыми насекомые метят пищу или дороги, ведущие к источнику этой пищи. Феромоны тревоги характерны для общественных насекомых, а также для насекомых, временно образующих большие сообщества. Известно, что у муравьев имеются две железы, вырабатывающие феромоны тревоги, в состав которых входят углеводороды, метилкетоны, терпеноиды (норцитронеллаль, цитронеллол, цитронеллаль, нераль и гераниаль). Потревоженный муравей выпускает из желез небольшое количество феромонов тревоги, которые немедленно вызывают беспокойство у соплеменников. Сигнал тревоги с быстротой цепной реакции распространяется по всему муравейнику, который приходит в боевую готовность. Точный смысл подобных сигналов пока еще неизвестен, можно только лишь предположить, что он может меняться в зависимости от интенсивности выработки того или иного компонента сигнальной смеси.

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

2. ХИМИЧЕСКИЙ ЭТАП ЭВОЛЮЦИИ БИОСФЕРЫ

Все процессы, происходящие на нашей планете, как природные, так и антропогенные - по сути своей представляют движение химических элементов, превращение, преобразование их соединений.

Возникновение жизни из неживого (косного) вещества было химическим процессом, который осуществляется в строго определенной последовательности и закономерности. Воззрения Э. Геккеля (1834-1919) стали основой истоков химической гипотезы эволюции, согласно которым сначала появились соединения углевода под действием чисто химических и физических причин. Эти вещества представляли собой не растворы, а взвеси маленьких «комочков», способных к росту и накоплению вещества. Рост происходил до определенного предела, за которым следовало деление. В результате дифференцировки «комочков» в них возникало ядро. Появилась ядерная клетка - исходная форма для живых существ на земле.

Концепция А.И. Опарина и его последователей основана на представлениях о восстановительной (метан, аммиак), окислительной (фотохимическое расщепление H_2O и CO_2) и нейтральной (CO_2 и N_2) составляющих первичной древней атмосферы Земли.

В водной среде, наполненной «первородными» химическими веществами - аммонийными и фосфорными солями, - в достатке света и тепла осуществлялся абиогенный синтез всевозможных несложных органических соединений. Как следствие сложных физико-химических процессов возникла первичная живая система - коллоидная слизь, проявлявшая функции ассимиляции и роста.

Коллоидная слизь, или устойчивые полужидкие сгущения, - коацерваты (от лат. коацерватус) могли разрушаться, создаваться вновь, а при достижении определенного размера распадаться на дочерние образования, т.е. делиться. Отдельные «капли» могли образовывать группы (колонии). В итоге произошел качественный скачок: сохранились лишь те «капли», которые заключали в себе материнские признаки и приобрели способность к воспроизводству. Эти «капли» смогли избирательно поглощать вещества из окружающего раствора и избавляться от ненужных соединений. Это стало началом обмена веществ и в дальнейшем привело к функциональной специализации отдельных частей коацерватов. Считается, что с возникновением самовоспроизводства коацерватная капля превратилась в простейшее живое образование, т.е. в одноклеточный организм.

Новейшая концепция К. Вёзе (см. табл. 2.1) при моделировании исходной самовоспроизводящейся системы наделяет ее свойствами, отражающими все последние достижения молекулярной биологии и биохимии.

Таблица 2.1

Химические гипотезы возникновения жизни

Этапы	Геккель (1866)	Негели (1884)	Опарин (1924 - 1972)	Каплан (1963 - 1972)	Эйген (1971)	Везе (1985)
I	Неорганические соединения					
	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓
II	Несложные органические соединения					
	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓
III	Плазма	Белковые молекулы	Органические полимеры			Пре-РНК с экзо- нами и интрона- ми, пептиды
	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓	⇓
IV	Монеры	Мицеллы Пробионты	Коацер- ваты	Авторедуплициру- ющие сети (гиперциклы)		Сплайсинг РНК и кодовые отноше- ния РНК-пептиды
	↓	↓	⇓	⇓	⇓	⇓
V	Простые клетки		Пробионты			Обратная транс- криптаза - синтез ДНК
	↓	↓	⇓	↓	↓	⇓
VI	↓	↓	⇓	Эобионты		⇓
	↓	↓	⇓	↓	↓	⇓
VII	Клетки, содержащие ядро		Прокариоты		Проге- ноты	Эукариоты Эубактерии Архебактерии
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
VIII	Эукариоты					
	↓	↓	↓	↓	↓	↓
IX	Многоклеточные организмы					

Условные обозначения: ⇓ - самозарождение или химическая эволюция;

⇓ - предбиологическая эволюция; ↓ - биологическая эволюция.

Интересна космическая (химическая) гипотеза Г.В.Войткевича, согласно которой образование органического вещества происходит в космическом пространстве, которое заносится на землю космической пылью. Частицы космической пыли состоят из ядра силикатного состава, окруженного оболочкой из органических веществ. Сначала вокруг ядра формируется ядерная оболочка. Под действием ультрафиолетового излучения растворенные в воде аммиак и метан превращаются в реакционноспособные радикалы, которые, взаимодействуя друг с другом в различных комбинациях, образуют многочисленные органические соединения. При разрушении этих пылинок химические соединения образуют молекулярные облака,

рассеянные в космическом пространстве. Многочисленные органические вещества найдены в метеоритах (углеводороды, углеводы, азотные основания, аминокислоты и даже хлорофилл и т.д.). Не исключено, что в космических просторах могли образоваться нуклеотиды, и даже молекулы ДНК. Однако химическая эволюция на большинстве планет Солнечной системы как бы заморожена, и лишь на Земле оказались условия для её реализации. На первичной Земле был весь набор органических соединений, синтезированных в космосе.

Разогрев планеты был, вероятно, не настолько интенсивным, чтобы разрушилась вся органика космического происхождения. Её общая масса, по подсчетам данного автора, была на два порядка выше, чем общее количество соединений углерода в наше время. В этих условиях и появилось живое вещество, которое «концентрировалось» вокруг возникших абиогенно молекул ДНК. Биохимическая эволюция в дальнейшем привела к появлению и обособлению отдельных организмов.

Новейшие данные по химическому составу планет, Солнца, различных звезд, вещества межзвездного пространства даны в таблицах 2.2 и 2.3.

Таблица 2.2

Химический состав межзвездного пространства (Raymand, Talbot, 1980)

Элементы относительно водорода		
H 1,0	C $3,7 \times 10^{-4}$	Si $3,5 \times 10^{-5}$
He 0,1	N $1,2 \times 10^{-4}$	S $1,6 \times 10^{-5}$
	O $6,8 \times 10^{-4}$	Fe $2,5 \times 10^{-5}$
		Mg $3,6 \times 10^{-5}$

В элементном составе космического вещества преобладают биофильные элементы: H, O, C, N; в заметных количествах содержатся Si, S, Fe, Mg, Al, P, Ca, K. Возможно, именно эти биофильные элементы и соединения способствовали возникновению живого вещества на Земле. Особенно важно открытие постоянного присутствия в межзвездном пространстве различных молекул типа формальдегида, ацетальдегида и др., которые могли послужить основой для синтеза органических полимеров, нуклеиновых кислот, полисахаридов и дать начало жизни (Ковда, 1985).

Таблица 2.3

Обнаруженные межзвездные молекулы (Raymand, Talbot, 1980)

H ₂	H ₂ O	NH ₃	HC ₃ N	CH ₃ OH	CH ₃ C ₂ H	HCOOCH ₃	(CH ₃) ₂ O
OH	H ₂ S	H ₂ CO	HCOON	CH ₃ CN	CH ₃ CHO		CH ₃ CH ₂ O H
SiO	SO ₂	HNCO	CH ₂ NH	NH ₂ CHO	NH ₂ CH ₃		CH ₃ CH ₂ CN

SiS	HCN	H ₂ CS	H ₂ CCO		CH ₂ CHCN		HC ₇ N
NS	HNC	C ₃ N	NH ₂ CN		HC ₅ N		
CH ⁺	OCS						
CH	HCO ⁺						
CN	HCO						
CO	CCH						
CS	N ₂ H ⁺						

Основоположник современного учения о биосфере, выдающийся русский геохимик В.И. Вернадский, предполагал, что возникновение жизни и биосферы на Земле является неизбежным следствием эволюции космоса, и в особенности присутствия простейших органических веществ во Вселенной (Вернадский, 1967). Неизвестно, являются ли эти молекулы продуктами абиотического синтеза или остатками погибших биосфер других планет, но присутствие органических соединений во Вселенной, по мнению В.И. Вернадского, является устойчивой и обязательной особенностью космоса.

В истории Земли малоизвестный стерильный период (2 - 2,5 млрд. лет) сопровождался неоднократным радиоактивным разогревом и самоплавлением планетной массы и оформлением современных структур Земли: ядра, представленного тяжелыми металлами, каменной силикатной оболочки - мантии, водной и газовой оболочек. Базальты и перекрывающие их границы разных генераций являются как бы фундаментом земной коры, закрытой толщами последующих осадочных пород. Радиоактивный разогрев мантии, тектонические разрывы, вулканизм неоднократно вели к изменениям базальтовых лав, переплавлению осадочных пород, выходу на поверхность паров и масс воды, газов, растворов. В составе газов долгое время преобладал аммиак, уголекислота, сероводород, метан. Обширные планетарные пространства оказались занятыми водами первичного океана. Остывание лав, движение водных и газовых масс, физико-химическое выветривание и растворение магматических пород под воздействием уголекислоты, формирование осадочных пород, состоящих из известняков, кварцитов, кремневых отложений, сланцев, было первоначальным абиотическим периодом эволюции. В интересном обзоре развития жизни (Коржэ, 1974) упоминаются находки остатков бактерий, живших 2,7 - 3,1 млрд. лет назад. Но развитие и обильные формы жизни и массы живого вещества сложились значительно позже: 1,0 - 1,5 млрд. лет назад, в основном в Мировом океане.

Появление развитой жизни было началом формирования биосферы.

Обобщая вышеизложенное, можно отметить, что первый этап возникновения жизни рассматривается современной наукой как этап химической эволюции. В условиях высоких температур, повышенной вулканической

деятельности, солнечного излучения из метана, аммиака и водорода образовались простые органические соединения. В первичном океаническом «бульоне» в результате взаимодействия циановодорода и альдегидов в присутствии аммиака были синтезированы аминокислоты, одновременно происходило образование простых сахаров (рибозы, дезоксирибозы). В водной среде образовались основные компоненты нуклеиновых кислот, предположительно две из основных четырех нуклеиновых кислот: аденин и гуанин. Эмпирическую формулу молекулы аденина $C_5H_5N_5$ можно представить в виде пяти объединенных молекул циановодорода HCN .

Рибоза и дезоксирибоза в сочетании с основаниями нуклеиновых кислот (аденин, гуанин, цитозин, тимин) образовали нуклеозиды, которые, в свою очередь, в сочетании с фосфатами - нуклеотиды - простейшие составляющие нуклеиновых кислот.

Следующий этап - полимеризация «малых» молекул в более крупные, т.е. образование собственно нуклеиновых аминокислот и белков, сопровождающееся выделением воды - дегидратацией.

Все эти процессы, однако, предшествуют биологической эволюции, которая началась с образования клеток и одноклеточных организмов.

3. СТРУКТУРА БИОСФЕРЫ. ПОНЯТИЕ ЭКОСИСТЕМЫ

Понятие биосферы как среды обитания живых организмов или сферы, занятой жизнью, было предложено в 1878 г. австрийским ученым Э. Зюссом. Позднее В.И. Вернадский подошел к биосфере как планетной среде, в которой распространено живое вещество. Живое вещество рассматривается как особое проявление термодинамических, физических и химических условий планеты, способное организовывать их таким образом, чтобы иметь максимальную устойчивость во времени и пространстве. Биосфера - это не только наружная оболочка Земли, охваченная жизнью, но и структурно ею организованная. Живое вещество за время своего существования глубоко изменило первоначальную природу планеты. Жизнь как бы сама приспособливалась среду и оптимизировала условия. В стратосфере возник озоновый экран, защищающий живые существа от губительного воздействия ультрафиолетовых лучей и других космических излучений.

Ограниченность ресурсов азотно-углеродного, водного, воздушного и минерального питания живое вещество преодолело путем создания почвенного покрова, синтеза высокодисперсных минералов (обеспечивающих сорбцию соединений азота, фосфора, кальция, калия и др.), более эффективной аккумуляции гумусно-органических соединений макро- (C, N, P, Ca, S, K) и микроэлементов (J, Zn, Cu, Co, Se и др.). По своему биохимиче-

скому значению в поддержании жизни на планете почвенный покров сравним с озоновым экраном в стратосфере.

Фотосинтез явился механизмом накопления активной биохимической энергии в массах органического вещества, в почвенном гумусе в виде ископаемых горючих.

Возник и показал свою исключительную роль механизм «сотрудничества» (симбиоза) между растениями, животными, насекомыми, низшими беспозвоночными, микроорганизмами с образованием так называемых пищевых цепей. Пищевые цепи обеспечивают длительное удержание внутри экосистем энергии, связанной фотосинтезом, и резерва биофильных элементов (C, N, K, S, Ca, Mg и др.), необходимых для новых поколений живого вещества. На этой основе слагаются главные звенья биогеохимического круговорота веществ.

Согласно современным представлениям о структуре биосферы, основанным на идеях В.И. Вернадского, биосфера как место обитания организмов вместе с самими организмами может быть разделена на три подсферы: **аэробiosiферу, гидробиосферу и геобиосферу.**

Аэробiosiфера населена организмами, субстратом жизни которых служит влага воздуха. Лимитирующими факторами жизни в аэробiosiфере являются наличие капель воды и твердых аэрозолей, поднимающихся с поверхности Земли, а также положительные температуры. Аэробiosiфера в свою очередь распадается на две субподсферы: **тропобиосферу и альтoбиосферу.**

Гидробиосфера - это весь глобальный мир воды, населенный гидробионтами. В свою очередь гидробиосфера включает **аквабиосферу** - мир континентальных, в основном пресных, вод и **маринобиосферу** (мир морей и океанов).

Геобиосфера - обитель геобионтов, средой жизни для которых служит земная твердь. Геобиосфера делится на пять субподсистем, в число которых входит **литобиосистема.**

Биологический спектр биосферы имеет ступенчатый характер: сообщество, популяция, организм, орган, клетка, ген.

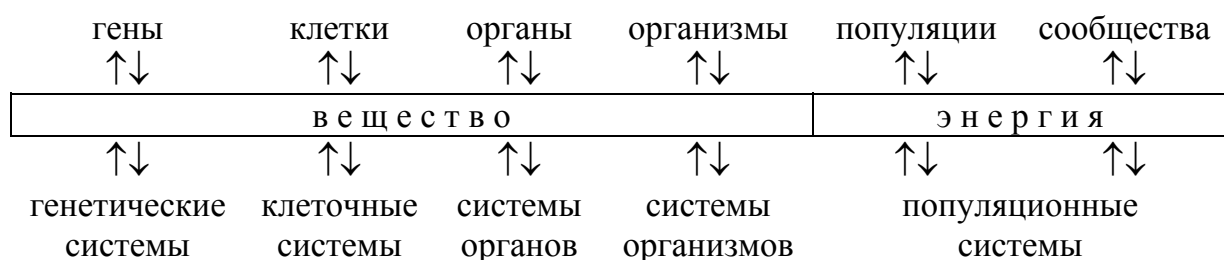


Рис. 3.1. Предмет изучения в экологии

Следует отметить, что в спектре нельзя найти резких границ (в функциональном смысле), поскольку каждый уровень интегрирован, взаимосвязан с другими.

Как и организм, изолированный от популяций, не в состоянии жить долго, сообщество не может существовать, если в нем не происходит круговорота веществ и в него не поступает энергия.

Любая единица (биосистема), включающая все совместно функционирующие на данном участке организмы (биотическое сообщество) и взаимодействующая с физической средой таким образом, что поток энергии создает четко определенные биотические структуры и круговорот веществ между живой и неживой частями, представляет собой экологическую систему.

Концепцию экосистемы можно осознать на простой модели, представленной на рисунке 3.2, где E - движущая сила, P - свойства, F - потоки, Y - взаимодействие.

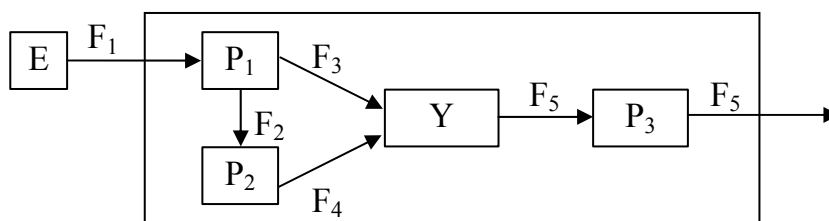


Рис. 3.2. Линейная модель экосистемы

P_1 и P_2 обозначают два свойства, которые при взаимодействии с Y - дают третье свойство P_3 , когда система получает энергию от источника E . $F_1 - F_2$ - направление потоков вещества и энергии, из которых F_1 - на входе, и F_2 - на выходе. Эта блок-схема может служить моделью образования смога в воздухе над каким-либо городом.

P_1 и P_2 - углеводороды и оксиды азота (два типа химических компонентов выхлопных газов автомобилей). P_3 - смог, образующийся из данных компонентов под воздействием солнечной энергии, вследствие чего воздействие P_3 (смога) более опасно для здоровья, чем отдельно P_1 и P_2 .

Блок-схема на рис. 3.2 характеризует линейную экосистему. Но природные экосистемы чаще всего имеют кольцевую или петлеобразную структуру (рис. 3.3).

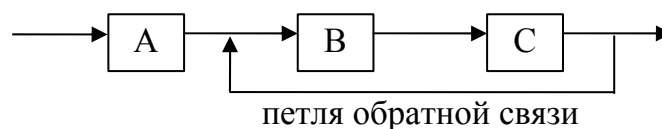


Рис. 3.3. Частично замкнутая система

Таковой, например, является экосистема города, в котором ресурсы. А превращаются в полезные товары. В, а образующиеся отходы. С после переработки снова запускаются в производство, что уменьшает количество отходов (выбросов).

В любой экосистеме, с учетом обратной связи, наличествуют четыре основных компонента: поток энергии, круговорот веществ, сообщество и управляющая петля обратной связи. Поток солнечной энергии, пронизывающий экосистему, частично преобразуется сообществом и переходит на качественно более высокую ступень, трансформируясь в энергию химической связи в органическом веществе. Большая часть солнечной энергии деградирует (покидает систему в виде тепла - тепловой сток). Энергия может накапливаться, трансформироваться, но ее нельзя использовать вторично. Однако элементы питания (биогенные элементы) и вода используются многократно!

Следует отметить кибернетическую природу экосистемы, т.е. помимо потоков энергии, круговорота веществ они характеризуются информационными сетями (физические и химические сигналы, которые связывают все части системы и управляют ею как одним целым).

Принцип обратной связи во многом определяет стабильность экосистем. Различают резисторную и упругую стабильности.

Резисторная - способность экосистемы сопротивляться нарушениям, поддерживая неизменным свою структуру и функцию.

Упругая - способность восстанавливаться после того, как ее структура и функции были нарушены.

Классификация экосистем

В общем виде экосистемы подразделяются на естественные (луг, тундра, пустыня, лес, озеро, море, океан) и искусственные (город, агроэкосистема, аквариум, космический корабль).

По структурным признакам:

- | | | |
|---|--|--|
| 1. <i>Наземные</i> : тундра, степь, савана, хвойные леса, тропики | 2. <i>Пресноводные</i> : озера, пруды, река, ручьи, болота | 3. <i>Морские</i> : открытый океан, прибрежные воды, проливы и пр. |
|---|--|--|

По источникам энергии - четыре типа функциональных систем:

1. Природные, движимые солнцем, несубсидируемые (открытые океаны и высокогорные леса: $E=1000-10000$ ккал/м²).

2. Природные, движимые солнцем и субсидируемые другими естественными источниками (воды континентального шельфа, некоторые дождевые леса: $E=10000-40000$ ккал/м²).

3. Движимые солнцем и субсидируемые человеком (агроэкосистемы, аквариумы: $E=10000-40000$ ккал/м²).

4. Города, пригороды, индустриальные зоны, движимые топливом (ископаемым, ядерным и т.д.). Глобальный источник не солнце, а топливо, хотя эти экосистемы зависят от первых трех.

В своем развитии человеческое общество прошло через все отмеченные четыре типа экосистем. Но сейчас - резкая поляризация развития: высокоразвитые страны потребляют в крупных масштабах нефть, уголь, газ. «Третий мир» зависит от биомассы (древесины) как основного источника энергии (т.е. движима солнцем).

Подобно тому, как природные силы сменила эра горючих ископаемых, на смену им придет эра атомной энергии.

4. ХИМИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ В БИОСФЕРЕ

В основе жизни находится обмен веществом между организмом и окружающей его средой. Подход к познанию экосистем состоит в исследовании биогеохимических циклов (круговоротов), различные фазы которых протекают внутри разных экосистем. Любая экосистема как составная часть биосферы является источником требуемых отдельному организму материальных ресурсов, представляет собой химическую среду обитания. От соответствия химического состава биосферы требованиям живых организмов зависит жизнедеятельность данных организмов. На уровне экосистемы и биосферы в целом происходят непрерывные физико-химические процессы, представляющие собой биогеохимический циклы.

Деятельность человеческого общества в настоящее время радикально трансформирует химию биосферы. Антропогенное влияние на биогеохимические циклы проявилось не только на локальном экосистемном, но и на биосферном, а также планетарном и околоземном космическом уровне.

Сформулируем понятие биогеохимического цикла. Все вещества на нашей планете находятся в процессе биогеохимического круговорота.

Выдвигают два основных круговорота: большой (геологический) и малый (биотический). Большой круговорот происходит в течение сотен тысяч или миллионов лет. Он заключается в том, что горные породы подвергаются разрушению, выветриванию, а продукты выветривания, в том числе и растворенные в воде вещества, сносятся потоками воды в Мировой океан. Здесь они образуют осадки, морские напластования. Крупные медленные геотектонические изменения, опускание материков и поднятие морского дна, перемещение морей и океанов в течение длительного времени приво-

дят к тому, что накопленные на дне морей и океанов вещества снова возвращаются на сушу (литосферу).

Малый круговорот, являясь частью большого, состоит в том, что питательные вещества почвы, вода, углерод аккумулируются в веществе растений, расходуются на построение тканей растений, входят в состав органических веществ, обеспечивают жизнедеятельность самих растений, а также организмов-консументов. Продукты распада вещества после гибели растений попадают в распоряжение почвенной микрофлоры и мезофауны (бактерий, грибов, червей, моллюсков, простейших и др.), т.е. вновь вовлекаются в поток вещества (и энергии).

Круговорот химических элементов (или веществ) из неорганической среды через растительные и животные организмы обратно в неорганическую среду с использованием солнечной энергии или энергии химических реакций носит название биогеохимического цикла.

К главным циклам относят биогеохимические циклы углерода, воды, азота, фосфора, серы, биогенных катионов.

4.1. Круговорот углерода

Большой (геологический) круговорот углерода можно представить в виде схемы (рис. 4.1).

Биотический круговорот углерода является составной частью большого круговорота в связи с жизнедеятельностью организмов. Углекислота, или CO_2 , находящаяся в атмосфере ($23,5 \cdot 10^{11}$ т) или в растворенном состоянии в воде, служит сырьем для фотосинтеза растений и переработки углерода в органическое вещество живых существ, т.е. в процессе фотосинтеза превращается в сахара, затем преобразуется в протеины, липиды и т.д. Эти вещества служат углеводным питанием животным и наземным растениям, т.е. поступают в распоряжение консументов разных уровней, а далее - редуцентов.

При дыхании организмов CO_2 возвращается в атмосферу. Определенная часть углерода накапливается в виде мертвой органики и переходит в ископаемое состояние. Когда наступает смерть, то сапрофаги и биоредуценты двух типов разлагают и минерализуют трупы, образуя цепи питания, в конце которых углерод нередко поступает в круговорот в форме углекислоты («почвенное дыхание»).

Животные-сапрофаги и сапрофатические микроорганизмы, обитающие в почве, превращают накопившиеся в ней остатки в новое образование органической материи, более или менее мощный слой коричневой или черной массы - гумус.

Иногда из-за недостатка воздуха или высокой кислотности цепь бывает неполной или короткой, т.е. органические остатки накапливаются в виде торфа, образуя торфяные болота. В некоторых болотах слой торфа достигает мощности 20 м и более. Здесь и приостанавливается природный (биологический) круговорот. Залежи каменного угля или торфа - продукт процессов фотосинтеза растений прошлых геологических эпох.

Однако солнечную энергию, аккумулированную в ископаемом топливе, человек интенсивно высвобождает при сжигании топлива, при этом CO_2 поступает в атмосферу.

Основная масса углерода биосферы аккумулирована в карбонатных отложениях дна океана (известняки и кораллы): $1,3 \cdot 10^{16}$ т, кристаллических породах - $1,0 \cdot 10^{16}$ т. В каменном угле и нефти - $3,4 \cdot 10^{15}$ т. Именно этот углерод принимает участие в медленном геологическом круговороте. Жизнь на Земле и газовый баланс атмосферы поддерживается количеством углерода, содержащегося в растительных ($5 \cdot 10^{11}$ т) и животных ($5 \cdot 10^9$ т) тканях. Однако в настоящее время человек интенсивно замыкает на себя круговорот веществ, в том числе и углерода.

Так, например, подсчитано, что суммарная биомасса всех домашних животных уже превышает биомассу всех диких наземных животных. Площади культурных растений приближаются к площади естественных биогеоценозов, и многие культурные растения экосистемы по своей продуктивности значительно превосходят природные.

С другой стороны, поступление диоксида углерода в атмосферу в результате сжигания энергоносителей ведет к глобальным нарушениям в биосфере - нарушению теплового баланса. За последнее столетие содержание CO_2 увеличилось на 10%, причем основной прирост произошел в последние десятилетия.

В атмосфере задерживается около половины всего «антропогенного» CO_2 , остальное поглощается Мировым океаном. Считается, что экосистемы (наземные) ассимилируют около 12% CO_2 , общее время его переноса - 8 лет.

В пособии Н.М. Кузьменко, Е.А. Стрельцова и А.И. Кумачева «Экология на уроках химии» отмечается, что еще в 1962 году климатолог и метеоролог М.И. Будыко предостерегал, что сжигание огромного количества топлива неизбежно приведет к возрастанию в атмосфере CO_2 . Так, в 1956 г. содержание CO_2 было 0,028%, в 1985 г. - 0,034%, а в 1989 г. составило 0,035%. Следовательно, за 33 года содержание CO_2 возросло на 25% от первоначальной величины.

По прогнозам, к середине XXI века содержание CO_2 в атмосфере удвоится.

Накопление CO_2 в атмосфере во всем мире связывается сейчас с так называемым «парниковым эффектом» (этому способствует также накопление CH_4 , CFCI_2 , N_2O). Диоксид углерода не поглощает видимую и ближнюю УФ-области солнечной радиации, а с другой стороны, ИК-излучение Земли поглощается CO_2 в атмосфере, не пропускается в космос.

Задерживание тепла вблизи поверхности Земли - процесс очень важный для поддержания жизни на Земле, иначе средняя температура была бы на 33°C ниже существующей. Но перспективы быстрого повышения $t^\circ\text{C}$ Земли очень опасны, так как приведут к повышению уровня Мирового океана. Многие климатологии рассматривают длительную жару 1988 г. в Северном полушарии последствиями «парникового эффекта».

4.2. Круговорот азота

Несмотря на величайшую сложность, этот круговорот осуществляется быстро и беспрепятственно. Воздух, содержащий 78% азота, одновременно служит и огромнымместилищем и предохранительным клапаном системы. Он беспрерывно и в разных формах питает круговорот азота.

Цикл азота состоит в следующем. Его главная роль заключается в том, что он входит в состав жизненно важных структур организма - аминокислот белка, а также нуклеиновых кислот. В живых организмах содержится примерно 3% всего активного фонда азота. Растения потребляют примерно 1% азота; время его круговорота составляет 100 лет.

От растений-продуцентов азотосодержащие соединения переходят к консументам, от которых после отщепления аминов от органических соединений азот выделяется в виде аммиака или мочевины, а мочевина затем также превращается в аммиак (вследствие гидролиза).

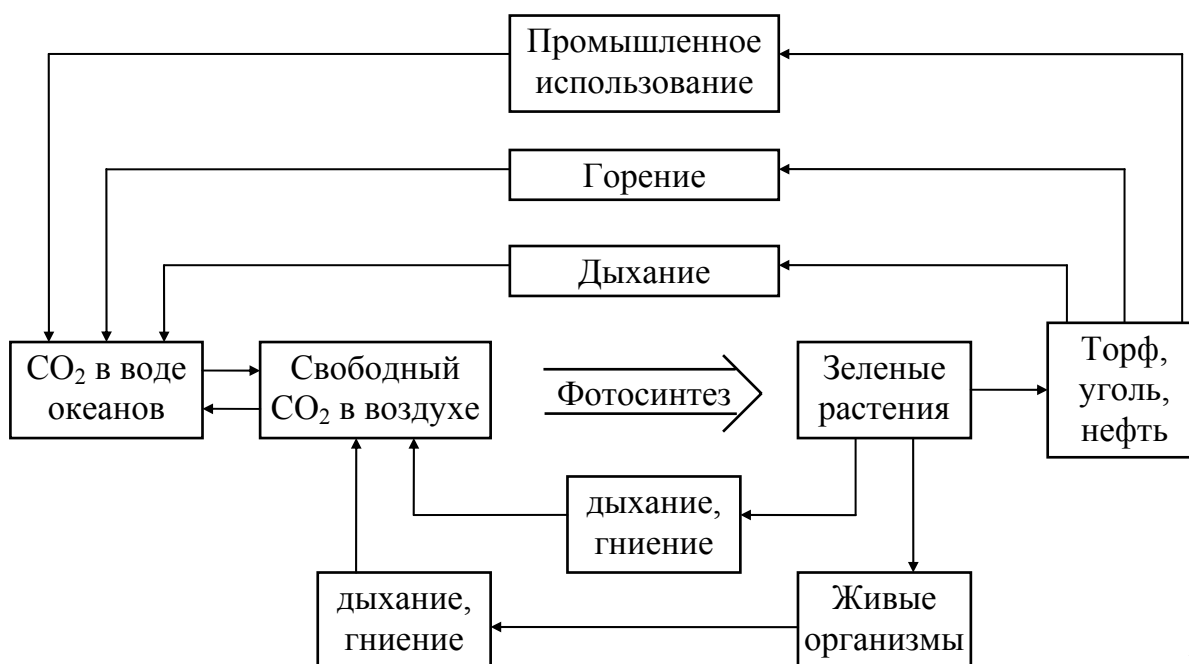


Рис. 4.1. Трансформация и использование CO_2 в природе

В дальнейшем в процессах окисления азота аммиака (нитрификации) образуются нитраты, способные ассимилироваться корнями растений. Часть нитритов и нитратов в процессе денитрификации восстанавливается до молекулярного азота, поступающего в атмосферу. Все эти химические превращения возможны в результате жизнедеятельности почвенных микроорганизмов. Эти удивительные бактерии - фиксаторы азота - способны использовать энергию своего дыхания для прямого усвоения атмосферного азота и синтеза протеидов. Таким путем в почву ежегодно вносится около 25 кг азота на 1 га.

Но самые эффективные бактерии живут в симбиозе с бобовыми растениями в клубеньках, развивающихся на корнях растений. В присутствии молибдена, который служит катализатором, и особой формы гемоглобина (уникальный случай у растений) эти бактерии (*Rhizobium*) ассимилируют громадные количества азота. Образующийся (связанный) азот постоянно диффундирует в ризосфере (часть почвы), когда клубеньки распадаются. Но еще азот поступает в наземную часть растений. Благодаря этому бобовые исключительно богаты протеинами и очень питательны для травоядных. Годовой запас, таким образом накапливаемый в культурах клевера и люцерны, составляет 150-140 кг/га.

Помимо бобовых такие бактерии живут на листьях растений (в тропиках) из семейства *Rublaceae*, а также актиномицеты - на корнях ольхи, фиксирующие азот. В водной среде - это синие водоросли.

Итак, азот из разнообразных источников поступает к корням в виде нитратов, абсорбируется корнями и трансформируется в листья для синтеза протеинов. Протеины служат основой азотного питания животных, а также пищей некоторых бактерий (паразитов). Организмы, разлагающие органическое вещество после смерти, переводят азот из органических соединений в минеральные. Каждая группа биоредуцентов специализируется на каком-либо одном звене этого процесса. Цепь заканчивается деятельностью аминокислотобразующих организмов, образующих аммиак (NH_3), который далее входит в цикл нитрификации: *Nitrosomonas* окисляет его до нитритов, а *Nitrobarter* окисляет нитриты в нитраты.

С другой стороны, бактерии-денитрификаторы разлагают нитраты, освобождают N_2 , который улетучивается в атмосферу. Но этот процесс не

очень опасен, так как разлагает примерно 20% общего азота, и то лишь на почвах, очень удобренных навозом (примерно 50-60 кг азота 1 га).

Круговорот азота в настоящее время подвергается сильному воздействию со стороны человека. С одной стороны, массовое производство азотных удобрений и их использование приводит к избыточному накоплению нитратов. Азот, поступающий на поля в виде удобрений, теряется из-за отчуждения урожая, выщелачивания и денитрификации.

С другой стороны, при снижении скорости превращения аммиака в нитраты аммонийные удобрения накапливаются в почве. Возможно подавление деятельности микроорганизмов в результате загрязнения почвы отходами промышленности. Однако эти процессы носят локальный характер. Гораздо большее значение имеет поступление оксидов азота в атмосферу при сжигании топлива на ТЭЦ, транспорте, заводах («лисий хвост»). В промышленных районах их концентрация в воздухе становится очень опасной. Под воздействием излучения происходят реакции органики (углеводородов) с оксидами азота с образованием высокотоксичных и канцерогенных соединений.

4.3. Круговорот фосфора

Фосфор совершает круговорот в наземных экосистемах в качестве важной и необходимой составной части цитоплазмы: биоредукторы минерализуют органические соединения фосфора из отмерших организмов в фосфаты, которые вновь потребляют корни растений. Громадные запасы фосфора, накопившиеся за прошлые геологические эпохи, содержат горные породы; в процессе разрушения эти породы отдают фосфаты наземным экосистемам; однако значительные количества фосфатов оказываются вовлеченными в круговорот воды, когда происходит их выщелачивание водой и вынос в моря и океаны. Здесь они обогащают соленые воды, питают фитопланктоны и связанные с ним пищевые цепи. Затем вместе с отмершими остатками фосфаты погружаются в океанические глубины, часть теряется в глубинных отложениях, часть возвращается на землю с помощью морских птиц. Здесь имеется в виду гуано, огромные залежи которого на побережье Перу указывают на то, что некогда морские птицы играли бóльшую роль в его накоплении, чем теперь. Возврат фосфора возможен еще и благодаря рыболовству. Рыбу во всем мире используют в качестве удобрения (рыбная мука), в том числе под посевы риса. Считают, что каждый год таким образом возвращается в круговорот 60 тыс. тонн фосфора, что далеко не компенсирует расход тех 2 млн. тонн фосфатов, которые ежегодно добы-

ваются из залежей и быстро выщелачиваются при использовании в качестве удобрений.

Рано или поздно, это становится тревожным и опасным. Фосфор - это слабое звено в жизненной цепи, обеспечивающей существование человека.



Рис. 4.2. Круговорот азота

4.4. Круговорот биогенных элементов

Нам известно, что углерод, азот, водород, кислород, фосфор, сера формируют живые организмы. Однако эти организмы не смогут жить без достаточного количества многих других элементов - катионов металлов.

Среди них калий, кальций, магний (иногда натрий) относятся к группе макроэлементов, так как они необходимы в больших количествах (выражающихся в сотых долях сухого вещества); однако такие элементы, как железо, бор, цинк, медь, марганец, молибден, кобальт, анион хлора, относятся к микроэлементам и нужны лишь в малых количествах (выражающихся в миллионных долях сухого вещества).

На суше главным источником биогенных элементов (катионов) служит почва, которая получает их в процессе разрушения материнских пород. Ка-

тионы абсорбируются корнями, распределяются различными органами растений, накапливаются в листе, т.е. входят в корм растительноядных потребителей последующих порядков в цепи питания.

Минерализация погибших организмов возвращает биогенные катионы в почву, создается впечатление, что цикл способен продолжаться беспрерывно. Однако почва выщелачивается дождями, дождевые воды переносят катионы в систему подземного стока, а также и в поверхностный сток: в реки, моря, иногда в значительных количествах.

Выщелачивание - автокаталитический процесс: чем больше оно прогрессирует, тем больше деградируют почвенные коллоиды. Положение становится особенно тяжелым в тропических местностях: ливневые дожди, низкая абсорбируемость почвенного комплекса (малое количество гумуса), истощение почв монокультурами сахарного тростника, кофе, какао, кукурузы, арахиса.

Когда вырубаются или выжигаются леса под сельское хозяйство, то минерализованный таким путем запас биогенных веществ быстро выщелачивается дождями и почва утрачивает свое плодородие. Если на ней временно прекратить посевы, то она вновь может дать жизнь лесу, но уже вторичному, с менее ценной биомассой, чем у первоначального сообщества. После повторения подобных операций почва будет покрываться все более и более скудной растительностью с уменьшающейся продукцией биомассы. Сначала образуется саванна, затем степь, наконец, пустыня. Значит, круговорот минеральных катионов сопровождает циклы углерода и азота. В умеренных широтах последствия выщелачивания не так резки, но все-таки в результате вырубок (сплошных под корень), при корчевке пней и снятия дерна разрушается гумус - ресурс питательных веществ. Следовательно, нарушается круговорот, его полнота: переход к пустоши или лугу, со скудной растительностью и меньшим запасом биомассы.

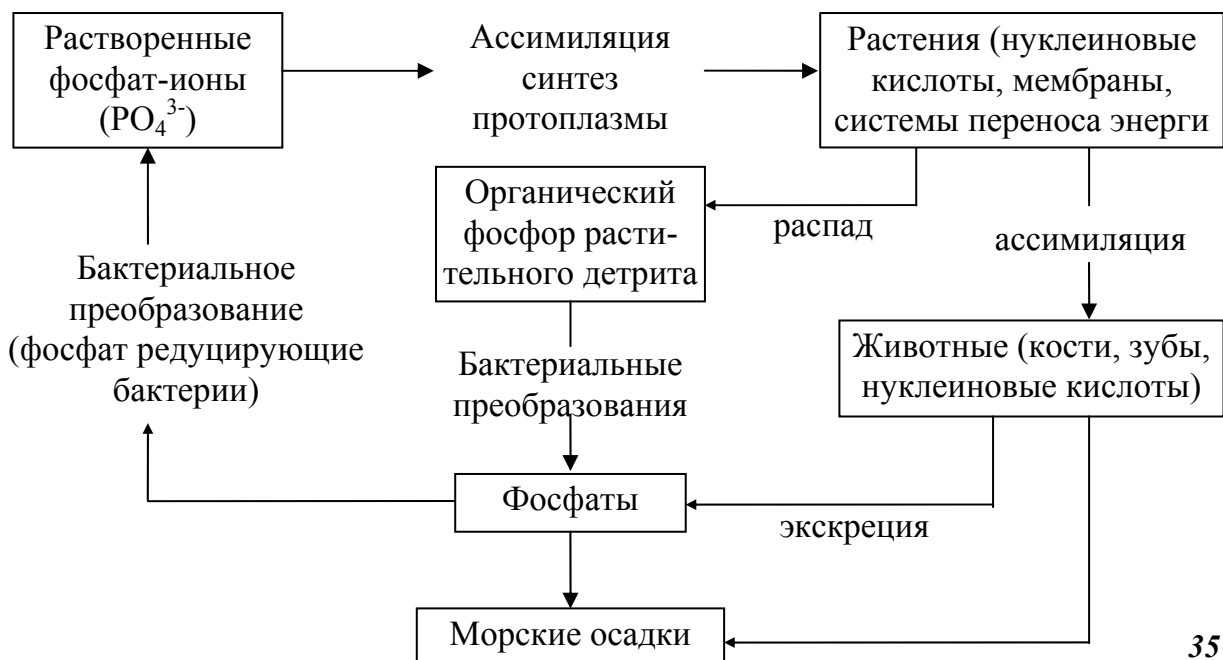


Рис. 4.3. Упрощенная схема круговорота фосфора

Истощение почвы возможно не только вследствие снятия растительного покрова, но и через сельскохозяйственные культуры. Есть такие культуры, как свекла, картофель, масличные культуры, уносящие ежегодно от 300 до 700 кг минеральных веществ на 1 га.

Таблица 4.1

Ежегодный вынос из почвы веществ (кг/га) при средних урожаях

Культура	Элемент			
	N	P	K	Ca
Пшеница	70	30	50	≈ 30
Картофель	90	40	160	76
Люцерна	-	-	-	242

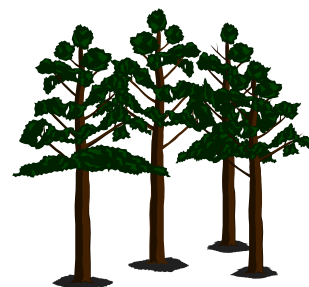
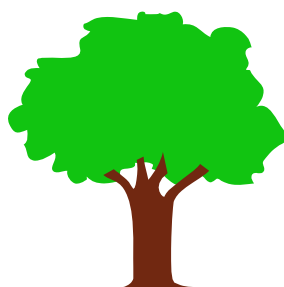
Таблица 4.2

Вынос веществ (кг/га) при вырубке лесов 100-летнего возраста

Растительность	Элемент		
	Ca	K	P
Сосновый лес	424	168	38
Хвойный лес	8980	466	74
Лиственный лес	1930	483	106
Культуры: овес, травы, картофель, репа	2420	7400	1060

Если вырубка и вывоз из леса осуществляется очищенных деревьев, то обеднение не столь сильное, а с корой выносятся много кальция.

Интересна диаграмма распределения элементов в лесах 100-летнего возраста (в кг/га). На рисунке видно, что кальция содержится в 4 раза больше в лиственном лесу, чем в сосновом.



Хвойный лес

Ca: 676

K: 375

P: 70

Сосновый лес

Ca: 328

K: 138

P: 30

4.5. Антропогенный круговорот вещества. Ресурсный цикл

Человек интенсивно трансформирует процессы круговорота всех химических элементов не только на локальном, но и биосферном уровне. Человечество - это часть биосферы (с его производством).

Принципиальных различий в утилизации природных ресурсов между человеком и другими организмами нет с точки зрения экологии: различия заключаются лишь в масштабах. Тот факт, что человек научился утилизировать природные ресурсы, создавая для этого специальные средства, сути дела не меняет. Сколь бы ни были масштабными процессы антропогенной трансформации вещества, они осуществляются в рамках глобальных биогеохимических циклов. Человек не в силах радикально изменить эти циклы. Самое большее, что он может, - это изменить баланс вещества на определенных этапах глобальных циклов или на определенных территориях. Человек находит и добывает природные ресурсы, перевозит их к местам переработки, производит из них энергию, какую-либо продукцию и предметы, которые в итоге поступают в пользование в виде средств производства или изделий, сооружений и т.д., т.е. человек вовлекает природные ресурсы (вещества) в ресурсный цикл.

Под ресурсным циклом понимают совокупность превращений и перемещений определенного вещества или групп веществ на всех этапах использования его человеком (выявление, извлечение из природной среды, переработку, использование, возвращение в природу). Но если природные циклы веществ замкнутые, то ресурсный цикл как круговорот практически не замкнут, т.е. использованные вещества не возвращаются в места их изъятия.

На каждом этапе ресурсного цикла неизбежны потери. При добыче часть сырья остается в местах залегания, а в отвалы идет так называемая «пустая порода», на извлечение которой тратится энергия. Значительная доля добытого ископаемого теряется при транспортировке к заводам и фабрикам при перегрузке, переработке. Если ресурс используется как топливо, то при его сгорании образуются шлаки, идущие в отвалы, оксиды, летящие в атмосферу, и т.д.

Если же нефть, уголь перерабатываются промышленностью, то неизбежно образование побочных твердых, жидких, газообразных продуктов,

как технологических отходов, формирующих так называемые хвостовые выбросы, которые наносят вред экосистемам, нарушают качество среды, отрицательно влияют на здоровье людей.

Таким образом, получается парадоксальная ситуация: загрязнение среды дают природные ресурсы! На их добычу, перевозку затрачиваются огромные средства, энергия, время, но они же в конечном счете ухудшают качество окружающей среды. В связи с данной ситуацией возник афоризм: загрязнение среды - это природные ресурсы, оказавшиеся не на своем месте.

Но при добыче полезных ископаемых и переработке сырья образуется большое количество отходов. Академик Прянишников пишет, что количество отходов растет, как и добыча сырья, по экспоненциальному закону и человечество все больше и больше работает на отходы. Так, на каждую тонну производимого калийного удобрения образуется от трех до четырех тонн галитовых отходов, в основном содержащих хлорид натрия. Крупнотоннажным отходом производства фосфорных удобрений является фосфогипс, которого при переработке апатитового концентрата получается 4,25 тонн, а при переработке фосфоритов Каратау - 5,6 тонны на каждую тонну экстракционной фосфорной кислоты. Большое количество отходов образуется и при обогащении фосфатного сырья.

При обогащении медных руд в отходы идет флотационный серный колчедан. Он используется для производства серной кислоты. Однако при обжиге серного колчедана образуется колчеданный огарок ($\approx 0,73-0,75$ т на 1 т пирита). Ежегодно его скапливается более 5 млн. тонн. Огарок используется далеко не полностью, хотя содержит в основном железо, а также цветные и драгоценные металлы. Просачиваясь через отвалы, поверхностные воды в результате выщелачивания сульфидов увеличивают свою кислотность и обогащаются железом, медью, никелем, кальцием, сульфатами и другими веществами. Эти воды загрязняют реки, водоемы и подземные воды.

Высокая концентрация тяжелых металлов может оказаться токсичной для растений, подавляя их рост.

Тепловые электростанции дают десятки миллионов тонн пылевидной золы и кусковых шлаков в год. Отвалы крупной тепловой электростанции занимают сотни гектаров ценных земель, но эти отходы представляют сырье для производства строительных материалов. Зола может быть сырьем для извлечения ряда металлов: железа, алюминия. Золу можно использовать в производстве наполнителей бетона, силикатного кирпича, шлакометаллов и др.

Мы убедились ранее, какие сложные закономерности сопровождают антропогенный круговорот вещества при использовании ресурсов геобиоцинозов (т.е. экологических систем).

Так, если вырубается древостой, то вся экосистема может прекратить свое существование просто потому, что изымается и отчуждается основная масса запасенной энергии и вещества, которая должна была передаваться на следующие трофические уровни. На месте уничтоженной экосистемы может возникнуть новая, но значительно менее продуктивная. Таким образом, рассеивание вещества и энергии резко опережает ее восстановление, и естественный круговорот прекращается. Чтобы не допустить этого, человек вынужден брать на себя восстановление экосистемы: высевание семян, внесение органо-минеральных удобрений, обеспечение растений водой и т.п.

5. ТОКСИКАНТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Химическое загрязнение является нарастающей угрозой среде обитания.

Охрана природы от нависшей над ней химической опасности стала глобальной проблемой. Она связана с производительными силами общества: с развитием промышленного и сельскохозяйственного производства, энергетики, транспорта, добычей полезных ископаемых. Все это ведет к поступлению в воздух, воду, почву сотен тысяч токсичных соединений, проникновению их в организм растений, животных и человека. Повсеместное применение различных химических веществ в быту, в сфере научных исследований также способствует нарастанию химико-экологической опасности. В продаже сейчас около 40000 различных химикатов и ежегодно к ним добавляется сотня других.

Масштабы техногенного химического загрязнения природной среды не поддаются точной оценке, однако приводимые в литературе данные свидетельствуют о дорогой цене, которую приходится платить человеку за успехи, достигнутые в ходе научно-технического прогресса. Так, за один год на Земле сжигается 7 миллиардов тонн условного топлива и выплавляется более 800 миллионов тонн различных металлов, что сопровождается выделением в окружающую среду сотен миллионов тонн вредных веществ. По данным В.А. Ковды, в биосферу уже с середины семидесятых годов ежегодно поступало 600 миллионов тонн токсичных газообразных веществ, в том числе оксида углерода (II) - 200 миллионов тонн, сернистого газа - 150 миллионов тонн, несколько миллиардов тонн различных аэрозолей, 5500 миллиардов кубических метров сточных вод.

В настоящее время под токсикантами окружающей среды понимают такие вредные вещества, которые распространяются в окружающей нас среде далеко за пределы своего первоначального местона-

хождения и оказывают скрытое вредное воздействие на животных, растения и впоследствии на человека.

Подлинными токсикантами - это те ядовитые вещества, которые сам человек неосмотрительно включает в круговорот природы. Основное ядро токсикантов окружающей среды составляют пестициды: это собирательное название охватывает все средства борьбы с вредными организмами.

Понятие «биоцид» часто распространяется на те биологически активные вещества, которые попадают из промышленных сточных вод в биологический круговорот веществ. Например, HCN - синильная кислота является инсектицидом, а потому также и биоцидом, но она быстро улетучивается и не может быть включена в разряд токсикантов окружающей среды.

5.1. Неорганические токсиканты

Проблема деградации окружающей среды в значительной мере связана с отрицательным воздействием неорганических веществ, среди которых наибольшую экологическую опасность создают металлы и их соединения, а также диоксид серы и оксиды азота. Влияние последних показано в разделе «Экологическая химия атмосферы».

Попав в живую клетку, соединение металла первоначально осуществляет некоторую простейшую химическую реакцию, за которой затем следует каскадный отклик все более сложных взаимодействий биологических молекул и ансамблей.

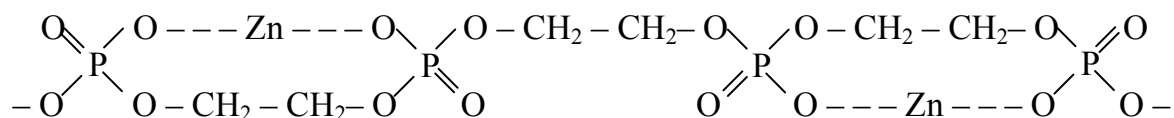
Целый ряд металлов включен в различные процессы метаболизма. Эти металлы являются жизненно важными для живых организмов. Так, например, железо и медь - переносчики кислорода в организме, натрий и калий регулируют клеточное осмотическое давление, магний и кальций (и некоторые другие металлы) активизируют ферменты - биологические катализаторы.

Многие металлы в виде конкретных соединений нашли применение в медицине в качестве лекарственных и диагностических средств. Другие же оказались крайне нежелательными для живых организмов и небольшие избыточные дозы их оказывают фатальное воздействие.

Активность металлов как ядов в значительной мере зависит от формы, в которой они попадают в организм. Так, известный всем мышьяк ядовит в трехвалентном состоянии и практически неядовит в пятивалентном состоянии. А соединение мышьяка $(\text{CH}_3)_3\text{As}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$ вообще неядовито и содержится в тканях некоторых морских ракообразных и рыб, откуда он поступает в организм человека.

Дневная потребность цинка составляет 10 - 15 мг, но большие дозы уже отрицательно сказываются на организме. Однако ион Zn^{2+} хорошо комплексуется фосфатными группами, отщепляемыми от нуклеиновых кислот

и липидов. В результате ион Zn^{2+} переходит в малоядовитую форму и легко выводится из организма:



Барий - нежелательный металл для живой клетки, но сульфат бария практически нерастворим в воде и выводится из организма без какого-либо воздействия, что позволило применять его при рентгеновских исследованиях желудочно-кишечного тракта.

Ртуть не оказывает отрицательного действия на организм в виде одновалентных соединений. Так, каломель (Hg_2Cl_2) почти неядовита, но двухвалентный ион Hg^{2+} , как и пары ртути, оказывают токсическое действие.

Биологическая активность металлов связана с их способностью повреждать клеточные мембраны, повышать проницаемость барьеров, связываться с белками, блокировать многие ферментные системы, что приводит к повреждениям организма.

Все металлы по степени токсичности можно разделить на три группы:

1) высокотоксичные металлы - ртуть, уран, индий, кадмий, медь, таллий, мышьяк, золото, ванадий, платина, бериллий, серебро, цинк, никель, висмут;

2) умеренно токсичные металлы - марганец, хром, палладий, свинец, осмий, барий, иридий, олово, кобальт, галлий, молибден, скандий, сурьма, рутений, родий, лантан, лантаноиды;

3) малотоксичные металлы - алюминий, железо, германий, кальций, магний, стронций, цезий, рубидий, литий, титан, натрий.

Металлы расположены в каждом ряду по мере убывания их токсичности. Если токсичность ионов Na^+ принять за единицу, то токсичность иона ртути будет почти в 2300 раз выше.

Ртуть как биоцид. Опасные соединения ртути обнаруживаются во всех трех средах обитания живых организмов. Сами живые организмы способствуют эффективному транспорту этого ядовитого элемента из одной среды в другую. На примере транспорта ртути можно проиллюстрировать процесс накопления ядов в пищевых цепях (рис. 5.1). Установлено, что кофермент метилкобаламин ($CoC_{63}H_{91}N_{12}O_{14}P$) в живых организмах метилирует ртуть, давая $(CH_3)Hg^+$: $(CH_3)[Co]^+ + Hg^{2+} \rightarrow (CH_3)Hg^+ + [Co]^{2+}$.

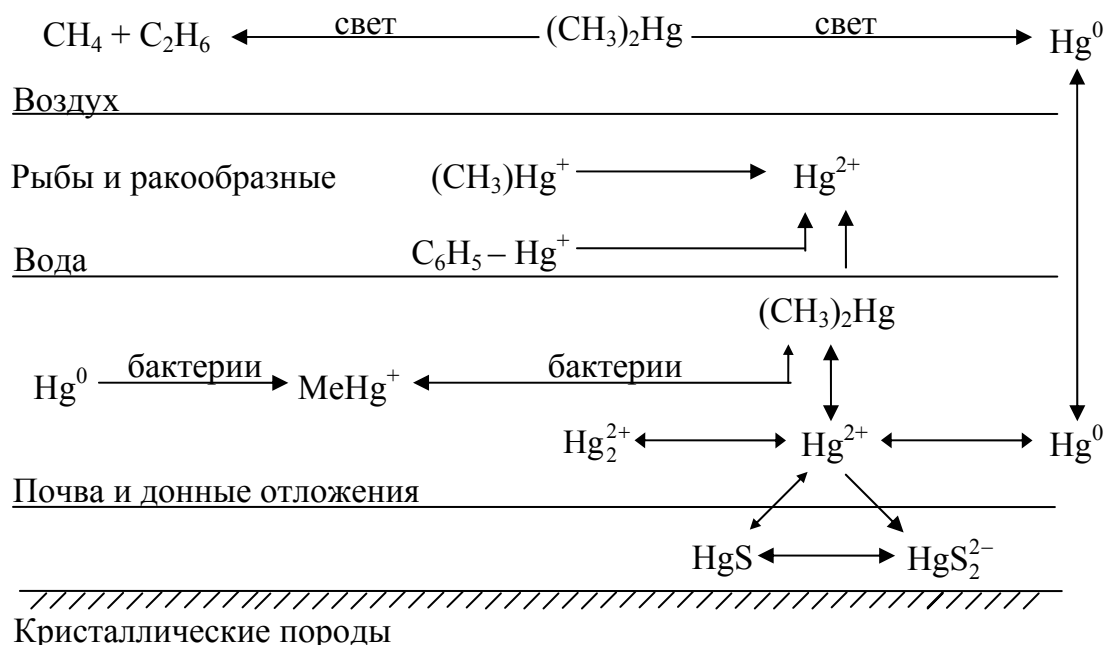


Рис. 5.1. Упрощенная схема круговорота ртути в окружающей среде

В процессы миграции метилртути вмешивается и производственная деятельность человека.

Каким бы путем ртуть ни попала в воду, микроорганизмы метилируют ее и при этом всегда образуется метилртуть CH_3Hg^+ или $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ - диметилртуть. Выяснилось, что ее опасность чудовищна! $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ - жирорастворимое вещество, способное попадать в организм человека не только через пищевой тракт, но и через дыхательные пути и просто через кожу, проникая через стенки клеток. Время жизни этого соединения в живой клетке составляет около 70 дней в связи с чем происходит длительное токсическое воздействие.

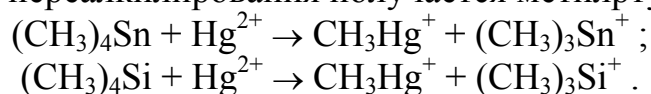
Таблица 5.1

Примеры соединений ртути

Соединение	Использование
CH_3HgX , EtHgX^* RHgX ($\text{X}=\text{Ac}$, Py^+)	Фунгициды Катализаторы в производстве полиуретана, поливинилацетата
PhHgX	Фунгициды, бактерициды
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{HgX}$	Фунгициды
Тиомерцал (производное EtHg^+)	Антисептик
Мерцалил (метоксиалкильное производное ртути)	Диуретик

* Органический или неорганический анион.

Еще одним источником органических производных ртути являются производства других металлоорганических соединений, из которых в результате реакций переалкилирования получается метилртуть:



Тетраметильные и другие органические производные олова и кремния широко производятся промышленностью и имеют свои области применения. Так, кремнийорганические соединения используются как смазочные материалы, как каучуки в медицине и т.д. Оловоорганические - как химические средства защиты растений (фунгициды, гербициды, инсектициды).

Последствия воздействия метилртути. Птенцы гусей, отравленных метилртутью, рождались слепыми, некоторые участки кожи были не покрыты оперением. У рыб, отравленных метилртутью, нарушается координация движения, они отстают от косяка и становятся добычей птиц. Среди диких животных наибольшее содержание ртути отмечено в печени кабанов и зайцев. В печени тюленей Северного моря обнаружено содержание ртути намного больше ПДК.

В Швеции в 50-х годах проводилась массовая обработка зерна метилртутьдицианамидом. Результат - гибель зерноядных птиц (голуби, фазаны, куры, куропатки, овсянки). Вторая цепь - гибель хищных птиц: совы, пустельги, ястреба, сокола-сапсана, филина. Это экологическая катастрофа! В США в связи с этим охотники больше не употребляют добытую ими пернатую дичь.

Всемирная организация здравоохранения считает, что ПДК для ртути в рыбе может составлять 1 мг/кг. Несмотря на это, в Финляндии рекомендуется есть рыбу только 1 – 2 раза в неделю.

В Бразилии многочисленны отравления ртутью, так как население очень любит употреблять в пищу рыбу пиранию.

У человека ртуть накапливается в волосах. Это индикатор! Если содержание ртути в окуне 0,8 мг/кг массы, то у щуки уже 1,6 мг/кг. После употребления такой щуки в пищу человеком, в волосах содержание ртути может составлять 50 мг/кг. Если же содержание ртути в волосах до 300 мг/кг массы, это является смертельно опасным. Воздействие ртути на организм человека вызывает поражение головного мозга, ограничение поля зрения вплоть до полной слепоты. Установлено также влияние на наследственность: метилртуть вызывает аномальные митозы (К-митозы), поломки хромосом в 1000 раз сильнее, чем при действии такого яда, как колхицин. Последствием ртутных отравлений в Швеции и Японии стали врожденные уродства у детей.

Свинец как токсикант окружающей среды. Свинец относится к наиболее известным ядам. Во времена расцвета Древнего Рима использова-

лись свинцовые трубы для водопроводов и металлические сплавы, содержащие свинец, из которых изготавливались кухонная посуда и сосуды для питья. Можно с уверенностью полагать, что в этот период у представителей высших слоев римского общества в организме накапливались повышенные концентрации свинца. В скелетах из захоронений времен Римской империи фиксируется высокое содержание свинца. На этих данных базируются теории, объясняющие упадок римского могущества хроническим свинцовым отравлением тогдашней интеллигенции. В подтверждение этому предположению был проведен эксперимент: в сосуды, покрытые свинцовой глазурью, помещали вино или сок. Один литр фруктового сока или вина, хранившегося в таком сосуде в течение дня, содержал столько свинца, которого хватило, чтобы вызвать смертельное отравление у маленького ребенка.

По данным Института охраны воздушной среды в Дюссельдорфе, накопление свинца в организме вызывает ухудшение умственных способностей у населения. Методом атомно-адсорбционной спектроскопии исследовалось содержание свинца в молочных резцах у детей. Одновременно отслеживалось их умственное развитие с помощью тестов. Во всех случаях дети с высоким содержанием свинца в зубах хуже справлялись с заданиями. Таким образом, даже малые дозы свинца в организме отрицательно влияют на внимание и центры, регулирующие языковые и речевые навыки. Кроме того, по зубам детей выявили, как долго жил ребенок вблизи производств с использованием свинца и был ли его отец занят на этом производстве.

Подобно другим тяжелым металлам, свинец включается в различные клеточные ферменты, которые затем теряют свои функции в организме. Свинец (как ртуть и кадмий) отрицательно влияет на реакцию палочек сетчатки, что вызывает ухудшение сумеречного зрения и очень опасно для водителей автотранспорта. Субклиническое отравление свинца проявляется неспецифическими симптомами: вначале повышенная активность и бессонница, затем - утомляемость, депрессии и запоры. Более поздними симптомами являются расстройства функции нервной системы и поражение головного мозга. Некоторые ученые склонны объяснить свинцовым отравлением агрессивность и преступность, столь характерные для современного мира.

В Балтийское море ежегодно поступает 5400 тонн свинца, причем 75% этого количества - из воздуха. Даже во льдах Гренландии отмечено повышенное содержание свинца. Токсикантом окружающей среды при этом являются алкильные соединения свинца, добавляемые к автобензину в качестве антидетонатора. Этилированный бензин стал известен как биоцид, попадающий в пищевую цепь, после того как в США погибло несколько телят вследствие свинцового отравления, вызванного употреблением мо-

лока коров, питавшихся травой, скошенной по обочинам автострад. Снизить загрязнение воздуха и почвы можно только лишь при полном отказе от использования этилированного бензина. Люди, живущие вблизи автомагистралей с интенсивным движением, за несколько лет накапливают в организме такое количество свинца, которое превышает ПДК во много раз. В настоящее время содержание свинца в организме американцев примерно в 400 раз выше «естественного» (доиндустриального) уровня.

В окрестностях города Норденхама (Германия) без конца гибли коровы на пастбище. В результате исследования трупов выяснилось, что причиной было свинцовое отравление. При рентгеновском обследовании школьников были выявлены темные полосы на трубчатых костях, обусловленные присутствием свинца. Источником свинца явились трубы металлургического завода. В зоопарке, находящемся в 7 км от этого города, в 1973 году в тропическом вольере была поселена колония летучих собак (калонгов). Потомство этих животных беспрестанно погибало (из 24 детенышей умерло 20). Смерть большинства из них была вызвана свинцовым отравлением (в печени животных обнаружено от 1,6 до 9,4 мг/кг свинца), причем свинец поступал не с пищей, а с пылью, приносимой ветром в район зоопарка.

Около 2/3 всего поглощенного свинца человек получает, потребляя растительные продукты: листовые и стеблевые продукты. Свинец, поглощаемый листовыми овощами, на 95% аккумулирует его из воздуха, и лишь на 5% - из почвы. Поэтому с точки зрения безопасности уборка опавших листьев полезна, хотя и выводит азот из круговорота веществ.

Свинец может попадать в организм человека и при употреблении в пищу мяса промысловых беспозвоночных, рыбы и млекопитающих животных. Например, устрицы осуществляют более чем 500-кратное концентрирование свинца. Мясо свиней, откармливаемых мукой из китового мяса (например, в Австралии), содержит свинца во много раз больше, чем в рыбе, признанной негодной к употреблению.

По различным оценкам, в результате отравления свинцом в Англии ежегодно гибнет от 2700 до 3500 лебедей. Водоплавающие птицы заглатывают свинец вместе с пищей, добываемой ими на дне рек и озер, а попадает он туда в виде свинцовых грузил, используемых рыболовами, и свинцовой дроби. В 1982 году английский совет по охране природы рекомендовал рыболовам добровольно отказаться от использования свинцовых грузил. Но замену свинцовым грузилам пока не нашли. В США разрешено при охоте использовать только стальную дробь.

Кадмий как токсикант окружающей среды. Тяжелый металл кадмий вообще представляет собой один из самых опасных токсикантов (токсичнее свинца). В природной среде кадмий встречается лишь в очень малых количествах, поэтому его отравляющее действие выявлено лишь недавно.

Он содержится в мазуте и дизельном топливе, в сплавах (в качестве присадки), в гальванических покрытиях, в кадмиевых пигментах (используемых в производстве лаков, эмалей, керамики), в пластмассах (как стабилизатор), электрических батарейках и т.д. В результате сжигания отходов пластмасс и промышленных производств кадмий попадает в воздух. В Балтийское море (по данным Хаянена, 1993) ежегодно поступает около 200 тонн кадмия. А во всем мире в окружающую среду ежегодно выбрасывается около 5000 тонн этого металла.

Кадмий опасен в любой форме. Доза в 30 - 40 мг смертельна. Даже питье лимонада из сосудов, содержащих кадмий в эмали, чревато опасностью. Выводится из организма очень плохо, лишь 0,1% в сутки. Ранними симптомами отравления кадмием являются поражение почек и нервной системы, белок в моче, нарушение функции половых органов (воздействие на семенники), острые костные боли в спине и ногах. Кроме того, кадмий вызывает нарушение функции легких и обладает канцерогенным действием, накапливается в почках (содержание 0,2 мг Cd на 1 г массы почек вызывает тяжелое отравление).

Причиной попадания кадмия в пищевые цепи являются промышленные газообразные выбросы. Человек получает кадмий в основном с растительной пищей, так как он легко усваивается растениями из почвы (до 70%). Очень большую опасность в этом отношении представляют грибы. Луговые шампиньоны могут накапливать до 170 миллиграмм на килограмм грибов. Федеральные власти Германии рекомендуют меньше употреблять в пищу дикорастущие грибы, а также свиные и говяжьи почки.

Недостаток железа в организме усиливает аккумуляцию кадмия. Поэтому женщины больше подвержены отравлению кадмием, так как во время менструальных циклов теряют вместе с кровью много железа. Особенно опасно это беременным женщинам, потому что много железа забирает печень ребенка. В этих случаях необходима профилактика восстановления содержания железа и защита от аккумуляции кадмия.

Недопустимо использовать ил донных отложений при очистке русла рек в качестве удобрений, так как сахарная свекла, картофель, сельдерей концентрируют кадмий.

Источники загрязнения кадмием:

- сжигание каменного угля (1 тонна угля содержит 2 г кадмия);
- фосфатные удобрения;
- отходы производства пластмасс;
- почки животных. Содержание кадмия в почках животных накапливается с возрастом. С повышением дозы удобрений повышается содержание кадмия в почве, а затем и в растениях, которыми питаются животные.

5.2. Диоксины и родственные им соединения

Ксенобиотики - чужеродные живому организму вещества. Диоксины - полихлорированные соединения, содержащие ароматические ядра, - являются суперэкоотоксикантами.

В настоящее время в результате хозяйственной деятельности человека в биосфере циркулирует большое количество различных чужеродных для человека соединений, или ксенобиотиков, многие из которых имеют исключительно высокую токсичность.

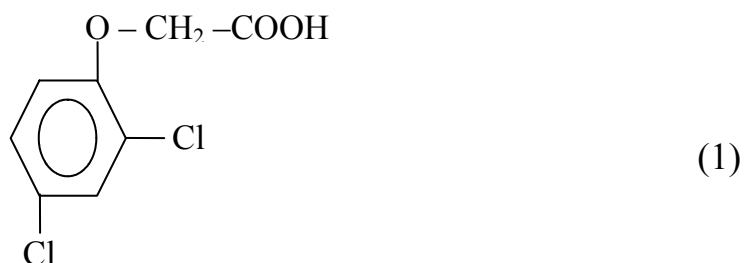
Из органических соединений - загрязнителей выделены «приоритетные», которые представляют наибольшую опасность для человека сейчас и в будущем. Это прежде всего полихлорированные диоксины, дибензофураны и другие родственные хлорсодержащие органические соединения. За высокую токсичность их относят к особому классу загрязняющих веществ - экотоксикантам или суперэкоотоксикантам. Диоксины присутствуют в природной среде уже несколько десятилетий, со времени начала производства хлорорганических соединений. Они обладают широким спектром биологического действия на человека и животных.

В малых дозах диоксины вызывают мутагенный эффект, отличаются кумулятивной способностью, ингибирующим и индуцирующим действием по отношению к некоторым ферментам живого организма, вызывают у человека повышение аллергической чувствительности к различным ксенобиотикам. Их опасность очень велика даже в сравнении с тысячами других токсичных примесей. Комплексный характер действия этой группы соединений приводит к подавлению иммунитета, поражению органов и истощению организма. В природной среде эти суперэкоотоксиканты достаточно устойчивы и могут длительное время находиться в ней без изменений. Для них, по существу, отсутствует предел токсичности (явление так называемой сверхкумуляции), а понятие ПДК теряет смысл.

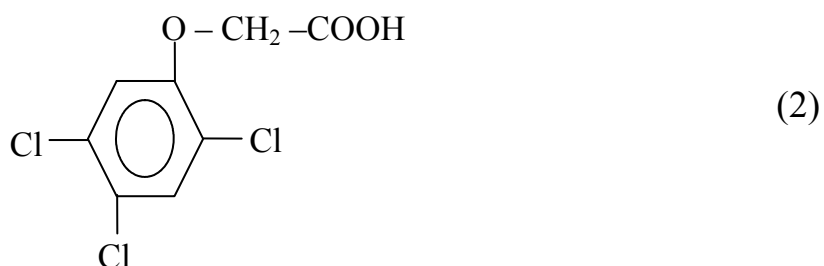
Организм человека подвержен действию диоксинов через воздух (аэрозоли), воду, а также пищевые продукты. Они могут накапливаться в жирах (в ходе их технологической переработки) и не разрушаются при кулинарной (тепловой) обработке, сохраняя свои токсические свойства.

Экологические пути диоксинов в биосфере. Уже в 30-х годах двадцатого столетия появились первые сведения о заболеваниях людей, вызванных воздействием сильных антисептиков - хлорфенолов. Тогда ошибочно полагали, что болезнь происходит из-за контакта с этим основным продуктом, но не было данных о воздействии диоксинов. Во время войны во Вьетнаме (1962 - 1971) американские войска широко использовали дефолианты в борьбе с партизанами. Дефолиант вызывает ускоренное опадание листьев деревьев: «agent orange» - оранжевый реактив. Всего над джунгля-

ми было распылено 57 тысяч тонн этого препарата, в котором в виде примеси содержалось до 170 кг диоксина. Сейчас этот дефолиант известен под названием 2,4-D(2,4-дихлорфеноуксусная кислота) (1):



Через несколько лет в г. Севезо (Италия) на химическом заводе произошла катастрофа, в результате которой сотни тонн пестицида 2,4,5-трихлорфеноуксусной кислоты (2,4,5-Т) (2) были распылены в окрестностях предприятия. Погибло много людей и сельскохозяйственных животных. В выбросе оказалось около 3–5 кг диоксинов, о чем тогда не было известно.

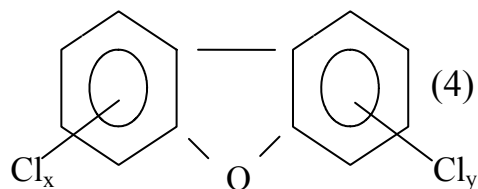
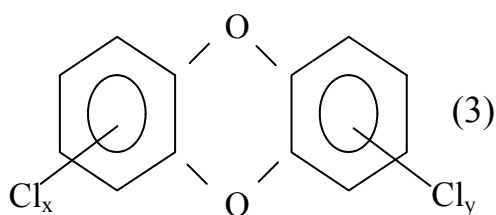


После этих событий покров тайны с диоксинов был снят. Появились сообщения о содержании диоксинов в различных препаратах, о накоплении их в экосистемах. Диоксины стали находить в выхлопных газах автомобильного транспорта, продуктах сжигания мусора, в грудном молоке женщин (1984 г.), в выбросах целлюлозно-бумажной промышленности (1985 г. - США, Швеция). Можно сказать, что диоксины и родственные им по структуре соединения непрерывно генерируются человеческой цивилизацией и поступают в биосферу.

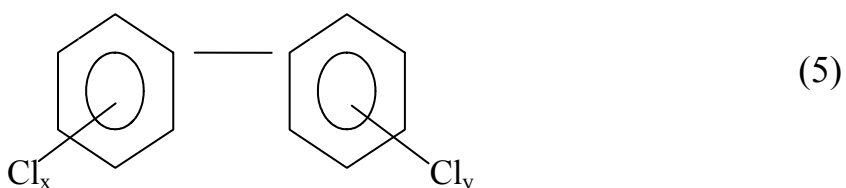
Уместно отметить, что ни в тканях эскимосов, замерзших 400 лет назад, ни в тканях мумий индейцев, найденных на территории современного Чили, не удалось обнаружить диоксины даже в следовых количествах. Они порождение современной цивилизации, результат хозяйственной деятельности человека в промышленно развитых странах.

Физико-химические свойства диоксинов. Дибензо-*p*-диоксины относятся к гетероциклическим полихлорированным соединениям, в структуре которых присутствуют два ароматических кольца, связанных между собой

двумя кислородными мостиками (3). Аналогичные им дибензофураны содержат один атом кислорода (4).

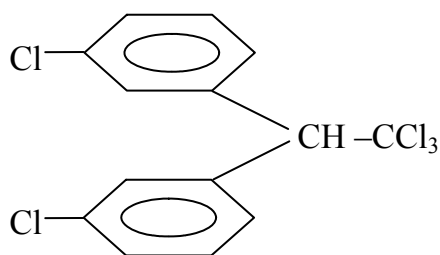


В родственных полихлорированных бифенилах два ароматических кольца связаны обычной химической связью:



Соединения (3) и (4) представляют собой бесцветные кристаллические вещества, температура плавления которых зависит от числа атомов хлора в их структуре. Они хорошо растворимы в органических растворителях и практически нерастворимы в воде, причем с увеличением атомов хлора растворимость падает. Все соединения (3) - (5) характеризуются высокой химической устойчивостью. Наряду с высокой липофильностью, то есть способностью растворяться в органических растворителях и удерживаться жировыми и жироподобными тканями, диоксины обладают высокой адгезией к частицам почвы, золы, донным отложениям. Диоксины как бы концентрируются на этих частицах, переходя из водной среды во взвеси, затем в микроорганизмы. Этому способствует и эффект высаливания, если в водной среде присутствуют неорганические соли. Так, коэффициенты распределения 2,3,7,8 – тетраизомера диоксина в системе почва - вода и биомасса - вода равны соответственно: 23000 и 11000, что указывает на преобладание диоксинов в почве и биомассе.

Токсическое действие соединений (3) и (4) зависит от числа атомов хлора и их положения в структуре молекулы. Максимальной токсичностью обладает 2,3,7,8–тетрахлордибензодиоксин (2,3,7,8–ТХДД), затем 1,2,3,7,8–пентахлордибензодиоксин. Близки к ним производные фуранового ряда, в частности 2,3,7,8–ТХДФ, и его Cl₅–изомер. Эти соединения имеют токсичность на много порядков выше, чем, например, широко известный ДДТ:



Когда концентрация ДДТ в молоке кормящих матерей США превысила ПДК в 4 раза, ВОЗ (Всемирная организация здравоохранения) запретила ДДТ. Последовательность запрета: Новая Зеландия, СССР, Венгрия, Швеция, Дания, Финляндия и др. Хотя были отступления от этого запрета: в СССР еще долго опыляли тайгу ДДТ в борьбе с энцефалитным клещом. ДДТ до сих пор используется в некоторых штатах Австралии, Китая для опыления плодовых деревьев. Производит ДДТ, как и прежде, Индия - до 4200 тонн ежегодно (1980).

ДДТ может вызывать инверсию пола. В одной из колоний чаек в Калифорнии после обработки гнезд ДДТ появилось в четыре раза больше женских особей, чем мужских. Когда в яйца чаек впрыскивали ДДТ, половина мужских зародышей превратилась в женские.

У человека ДДТ аккумулируется прежде всего в мозгу, способность мозга нормально функционировать теряется. ДДТ действует на мозг как нервно-паралитический яд.

Водоросль кладофора за три дня извлекает из воды столько ДДТ, что его концентрация возрастает в 3000 раз. Асцидии концентрируют ДДТ в миллион раз.

Некоторые из диоксинов близки к отравляющим веществам типа зарина, замана и табуна. Однако их опасность состоит не в ядовитости как таковой, а в способности вызывать аномалии в работе генетического аппарата организма. При этом различают первичные и вторичные эффекты влияния на организм.

Первичный эффект связывают с высоким сродством и специфичностью по отношению к цитозольному Ah-рецептору, контролирующему активацию генов A1 и A2 на 15-й хромосоме человека, накоплению неспецифических ферментов (монооксидаз), известных как P-4501A1 и P-4501A2. Комплекс 2,3,7,8-ТХДД с рецептором может принимать участие в подавлении гена на 16-й хромосоме человека, продуцирующего другой фермент: монодиокси-редуктазу. Диоксины проявляют сродство к тироксиновому рецептору в ядре клетки, что приводит к его накоплению в ядре. То есть действие диоксинов направлено на отобранные в ходе эволюции регуляторные механизмы живой клетки, запускаемые рецепторными белками с однотипным активным центром.

Попадая в организм, диоксины выступают как индукторы длительных ложных биоответов, способствуя накоплению ряда биокатализаторов - гемопротеидов в количествах, опасных для функционирования клетки и всего организма. В итоге затрагиваются регуляторные механизмы адаптации к внешней среде. Поэтому даже слабое поражение диоксинами, проявляющееся в постоянной дискомфортности организма, высокой утомляемости, пониженной физической и умственной работоспособности, в повышении чувствительности к биологическим инфекциям, может привести к драматическим последствиям.

Вторичные эффекты диоксинов связаны с тем, что биокатализаторы - гемопротеиды в комплексе с диоксинами включают механизм расходования энергетических ресурсов клетки на превращение O_2 , O_2^* , H_2O_2 , OH^* , что приводит к биодegradации гормонов, витаминов, липидов, разрушению биомембран. Особенно чувствительны к подобным воздействиям иммунные клетки. Вторичные эффекты усугубляют первичные, что приводит к понижению иммунитета и в конечном итоге вызывает так называемые экологические заболевания человека и животных.

Ориентировочная доза допустимого поступления диоксинов в организм человека в нашей стране составляет 10 нг/кг (10^{-8} г/кг). В основном диоксины поступают в организм человека с пищевыми продуктами, прежде всего с мясом и молоком и главным источником - животными жирами. Подсчитано, что в среднем житель Германии ежедневно поглощает 79 пг диоксинов, США - 119 пг, Канады - 92 пг (1 пикограмм равен 10^{-12} г). По России таких общих данных нет, но, например, жители Уфы и Стерлитамака получают более 100 пг диоксинов в сутки.

К структурно родственным диоксинам соединениям, являющимся токсикантами окружающей среды, относятся хлорорганические пестициды, в структуре которых присутствуют ароматические ядра: ДДТ, гексахлорциклогексан и др. Они также обладают высокой устойчивостью в окружающей среде. Так, период полураспада ДДТ равен от 15 до 20 лет.

Для млекопитающих, как и для птиц, хлорорганические пестициды опасны тем, что влияют на репродуктивную функцию (особенно на стадии развития эмбрионов). При высокой устойчивости в окружающей среде и широком распространении действия этого типа пестицидов во многом аналогично влиянию диоксинов и дибензофуранов. Контакт с этими пестицидами может вызвать гибель животных или патологию внутренних органов. Созданы довольно жесткие нормативы по содержанию пестицидов в природных объектах, особенно в пресных водоемах, ибо накопление пестицидов в рыбе является источником их проникновения в организм человека. Именно рыбу предлагают считать индикатором, своего рода биологиче-

ской мишенью для оценки степени загрязнения водных экосистем. Анализ содержания ДДТ в балтийской салаке показал, что хлорированные углеводороды прочно вошли в состав всех звеньев экосистемы Балтийского моря.

Источники диоксинов (полихлорированных органических соединений).

1. Максимальный вклад вносят предприятия промышленного хлорорганического синтеза тех органических соединений, которые содержат бензольные ядра.

2. Пиролитическая переработка и сжигание отходов этих производств, сжигание автомобильных шин, покрышек.

3. При электролизе растворов неорганических хлоридов на графитовых электродах возможно образование некоторого количества диоксинов.

4. Заметный вклад в диоксиновый фон вносит целлюлозно-бумажное производство. В ходе использования хлора в процессе отбеливания бумаги возможно образование хлорированных фенолов - предшественников диоксинов. Бумага, упаковка и изделия из нее (салфетки, детские пеленки, носовые платки) являются еще одним источником диоксинов в быту, хотя и на чрезвычайно низком уровне их содержания ($\sim 10^{-12}$ г/кг). Сейчас появились новые технологии изготовления бумаги без использования хлора. На изделиях из такой бумаги делается соответствующая пометка: «chlorine free».

5. Источником диоксинов могут быть и горящая свалка бытовых отходов, содержащих изделия из поливинилхлорида, а также лесные пожары, если они возникли после обработки леса пестицидами.

Проблемы мониторинга диоксинов. С 1987 года мониторинг диоксинов осуществляется в США, Канаде, Японии, в большинстве стран Западной Европы. В России также проводятся эти работы, имеется пять аккредитованных лабораторий мониторинга диоксинов. Определение основано на использовании газожидкостной хроматографии и масс-спектрометра высокого разрешения. Стоимость каждого определения достигает 1–3 тыс. долларов США. Легко видеть, что при таких высоких затратах массовый мониторинг невозможен, а более дешевые методы неэффективны.

6. СТАНДАРТЫ КАЧЕСТВА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Стандарты качества окружающей среды - это совокупность единых требований к состоянию природных и промышленных объектов. В них предусмотрены меры, позволяющие обеспечить оптимальное состояние окружающей среды, ее качество, которые состоят из технических, экономических, организационных норм, определяющих качественные парамет-

ры окружающей среды. Перечень основных нормативно-технических документов, используемых в природоохранной и природовосстановительной деятельности, приведен в Экологическом словаре (1993).

В качестве критериев оценки состояния окружающей среды служат показатели естественного ненарушенного состояния природных комплексов или фоновые параметры среды. Нормативные показатели, характеризующие меру возможного воздействия на природу, устанавливаются на основе специальных исследований или в результате экспертных оценок. Исключить попадание вредных веществ в окружающую среду в силу экономических и технологических причин невозможно, поэтому приходится вводить нормы предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ. Все существующие нормы ПДК представляют собой компромисс между допустимым и реально существующим уровнем загрязнения атмосферы, гидросферы и литосферы. Нормативные показатели, используемые для мониторинга, делятся на две основные группы: санитарно-гигиенические и экологические.

Санитарно-гигиенические показатели устанавливаются исходя из требований экологической безопасности населения, но они не учитывают реакции других организмов на загрязнение. Поэтому для оценки состояния природной среды используют также экологические критерии, которые рассматриваются как мера антропогенного воздействия на экосистемы и ландшафты. К ним относятся индикаторы состояния воздуха, вод, почв и биогеоценотического покрова в целом, а также важное место занимают биоиндикаторы. Сочетание разнообразных критериев дает возможность получить комплексную оценку экологической ситуации. Существует много подходов к решению данной задачи, но в целом поиск комплексных показателей состояния окружающей среды остается сложной и до конца не решенной задачей.

6.1. Нормирование атмосферных загрязнений

Согласно ГОСТу 17.2.1.04-77, загрязнением атмосферы называется изменение состава атмосферы в результате наличия в ней примесей. Загрязнение, обусловленное деятельностью человека, называется антропогенным загрязнением. Под примесью тот же ГОСТ понимает рассеянное в атмосфере вещество, не содержащееся в ее постоянном составе. Таким образом, к примесям могут относиться не только токсичные, но и нетоксичные вещества.

Для каждого вещества, загрязняющего атмосферный воздух, установлены два норматива:

1) максимальная разовая предельно допустимая концентрация за 20 минут измерения (осреднения) - $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$, мг/м^3 ;

2) среднесуточная предельно допустимая концентрация, осредненная за длительный промежуток времени (вплоть до года) - $\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$, мг/м^3 .

ПДК вредного вещества в атмосфере - это максимальная концентрация, отнесенная к определенному периоду осреднения (20-30 минут, 24 часа, месяц, год), которая не оказывает ни прямого, ни вредного косвенного воздействия на человека и санитарно-гигиенические условия жизни.

При действии на организм одновременно нескольких вредных веществ, обладающих суммарным действием, сумма отношений фактических концентраций каждого вещества (C_1, C_2, \dots, C_n) в воздухе и его предельно допустимой концентрации ($\text{ПДК}_1, \text{ПДК}_2, \dots, \text{ПДК}_n$) не должна превышать единицу: $C_1 / \text{ПДК}_1 + C_2 / \text{ПДК}_2 + \dots + C_n / \text{ПДК}_n \leq 1$.

Гигиеническое нормирование сталкивается с существенными затруднениями организационного, технического и физиологического характера. Экологическая ниша человека неизменна, поэтому условие - концентрация загрязняющего вещества должна быть меньше или равна ПДК - должно соблюдаться в любых местах пребывания человека. Это означает, что для каждого вредного вещества устанавливается несколько максимальных разовых предельно допустимых концентраций в воздушной среде, классификация которых приведена на рис.6.1.



Рис. 6.1. Классификация предельно допустимых концентраций загрязняющих веществ в атмосферном воздухе

Наряду с предельно допустимыми концентрациями существуют временно допустимые концентрации (ВДК), иначе называемые ориентировочно безопасными уровнями воздействия (ОБУВ). Предельно допустимые концентрации устанавливаются на основе экспериментов с подопытными животными, что требует достаточно длительного времени. На первом этапе установления ПДК определяются основные токсикометрические характеристики исследуемых веществ, и фактически установленные в результате экспериментов нормативы считаются временно допустимыми концентрациями. На втором этапе эти исследования продолжаются и носят проверочный характер, а на третьем - осуществляются клинико-статистические исследования работающих в течение трех лет для проверки правильности полученных в экспериментах на животных значений. Только после второго этапа полученные нормативы могут быть утверждены в качестве ПДК.

Для регулирования качества окружающей среды введен и строго контролируется предельно допустимый выброс (ПДВ), который является научно обоснованной технической нормой выброса вредных веществ из промышленных источников в атмосферу, определяемой на основе различных параметров источников, свойств выбрасываемых веществ и атмосферных условий.

6.2. Нормирование загрязняющих веществ в водных объектах

В нашей стране за основу приняты «естественные» нормативы качества воды (т.е. базирующиеся на биологической оценке степени вредности нормируемого вещества как при разработке санитарно-гигиенических норм, так и рыбохозяйственных нормативов). Это является большим шагом по сравнению с «техническими» нормативами, так называемыми «standards», принятыми за основу в США. В последние годы там появились и биологические нормативы «criteria», но они не являются обязательными. Технические нормативы определяются возможностями существующих методов оценки сточных вод, и они более практичны. Биологические нормативы, в свою очередь, дают возможность оценивать реальное состояние водных экосистем и применять более эффективные методы ликвидации загрязнений.

Загрязнением водоемов называется любое отрицательное действие (нарушение или ухудшение условий водопользования), вызванное поступлением или появлением в водоеме веществ, связанных прямо или косвенно с деятельностью человека. Различают три вида загрязнений:

1) первичное загрязнение - вызванное поступлением загрязняющих веществ и процессами непосредственного их превращения. В цикле первичного загрязнения могут появляться вторичные и последующие загрязняющие вещества;

2) вторичное загрязнение - развивается как следствие первичного загрязнения и представляет собой новый цикл загрязнения;

3) повторное загрязнение - вызванное повторным выносом загрязняющих веществ вследствие первичного загрязнения. Например, вынос осевших на дно или вмерзших в лед нефтепродуктов во время паводка или таяния льда.

Источники загрязнения водных объектов могут быть организованными, с локализованным местом поступления и устройствами для сброса (хозяйственно-бытовые стоки, промышленные сточные воды); неорганизованными, не имеющими локализованного места сброса и устройств или приспособлений для сброса (лесосплавы, смывы удобрений с полей, заносы пестицидов при авиаобработках); полуорганизованные, имеющие одно из двух перечисленных условий (буровые вышки, смывы с территорий складов, предприятий транспорта и др.).

По времени действия загрязнение водоемов может быть постоянным (поступающим в течение всей вегетационной части года), периодическим (водоем не успевает восстанавливать свои свойства в промежутках между поступлением загрязняющих веществ) и разовым (водоем успевает восстанавливаться).

Интенсивность прямого действия загрязняющих веществ оценивается следующими параметрами:

- остролетальными концентрациями, вызывающими гибель живых организмов в течение нескольких часов до 10 суток;
- хроническими летальными концентрациями, вызывающими гибель живых организмов в более длительные сроки;
- сублетальными концентрациями (угнетающими), нарушающими основные жизненные функции - рост, размножение, обмен веществ;
- стимулирующими концентрациями;
- недействующими концентрациями.

Характер влияния загрязняющих веществ на водоемы и водные организмы подразделяются на три основные группы, которые принято называть лимитирующими показателями вредности (ЛПВ).

1. Общесанитарный ЛПВ. Включает в себя изменение трофии водоемов, снижение концентрации растворенного кислорода, изменение солености и температуры среды, механическое загрязнение твердыми и жидкими веществами.

2. Токсикологический ЛПВ. Отражает прямое токсическое действие веществ на водные организмы.

3. Хозяйственный (рыбохозяйственный) ЛПВ. Показывает порчу товарного качества промысловых водных организмов.

Существует две группы нормативов для загрязняющих веществ, поступающих в водную среду.

1. Нормативы поступления загрязняющих веществ, при которых сохраняются охраняемые данным нормативом свойства водоемов и их населения, - предельно допустимый сброс (ПДС).

2. Нормативы содержания, при которых охраняемые свойства водоема не нарушаются, - предельно допустимая концентрация (ПДК).

ПДК устанавливается по наименьшей пороговой концентрации с учетом следующих сторон действия: стабильности вредных веществ в воде, влияния их на санитарный режим (способность к самоочищению) водоемов, влияния на органолептические свойства воды, влияние на здоровье населения, использующего воду. Указанные показатели относятся к ПДК_В и считаются санитарно-гигиеническими. Существует еще один вид ПДК, отражающий не только санитарно-гигиенические требования к качеству воды, но и экологические - ПДК_{Р.В.} (рыбохозяйственных водоемов).

Рыбохозяйственная ПДК - это такая максимальная концентрация загрязняющего вещества, при постоянном наличии которой в водоеме, не наблюдается отрицательных последствий для рыбохозяйственного использования водоема. Следует учитывать, что загрязняющие вещества в водоемах не всегда присутствуют постоянно. В этом случае используют значения предельно допустимых разовых концентраций (ПДРК). Это такая максимальная первоначально созданная в водоеме концентрация однократно попадающего туда вещества, при которой это вещество и вредные продукты его распада не вызывают отрицательных последствий для рыбохозяйственного использования водоема.

Рыбохозяйственное нормирование включает в себя следующие аспекты - оценки влияния вещества на гидрохимический режим водоема (концентрация растворенного в воде кислорода, окисляемость по Кубелю, БПК₅ и БПК₂₀, изменение содержания трех форм азота - ионов аммония, нитритов и нитратов), на кормовую базу рыб (водоросли, зоопланктон и бентос), на микроорганизмы, на рост и развитие рыбы (икру, молодь и взрослых особей), ее товарные качества, а также оценку скорости разрушения загрязняющего вещества.

По степени опасности загрязняющих веществ для ПДК_{Р.В.} подразделяются:

- 1) особоопасные (ПДК с содержанием загрязняющих веществ менее 0,0001 мг/л), предусматривающие отсутствие вредного вещества в воде;
- 2) опасные (токсичные, но стабильные), лимитирующиеся по ПДК;
- 3) токсичные (стабильные и не накапливающиеся);
- 4) экологические, лимитирующиеся по общесанитарному ЛПВ.

Вторым нормируемым показателем, используемым для охраны водной среды от загрязнений, является предельно допустимый сброс (ПДС). В соответствии с ГОСТом, под предельно допустимым сбросом веществ в водный объект понимается масса вещества в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения норм качества воды в контрольном пункте.

ПДС устанавливается с учетом ПДК веществ в местах водопользования, ассимилирующей способности водного объекта и оптимального распределения массы сбрасываемых веществ между водопользователями, сбрасывающими сточные воды. При сбросе веществ с одинаковыми ПДК ПДС устанавливается так, чтобы с учетом примесей, поступивших водоем или водосток от вышерасположенных выпусков, сумма отношений концентраций каждого вещества в водном объекте к соответствующим ПДК не превышала единицы.

Проекты ПДС разрабатываются и утверждаются для предприятий и организаций, имеющих или проектирующих самостоятельные выпуски сточных вод в водные объекты, прежде всего в зонах повышенного загрязнения в целях соблюдения ПДК в контрольных створах водопользования. Утверждаются проекты ПДС органами природопользования, комитетом охраны природы. Величины ПДС действительны только на установленный период, после чего подлежат пересмотру.

6.3. Нормирование содержания вредных веществ в почве

Контроль за санитарным состоянием почвы включает проведение санитарно-физико-химических, санитарно-энтомологических, санитарно-гельминтологических, санитарно-бактериологических и вирусологических исследований.

Общие принципы нормирования химических загрязняющих веществ в объектах окружающей среды изложены в Методических рекомендациях по гигиеническому обоснованию ПДК химических веществ в почве, утвержденных Минздравом СССР в 1982 году.

Санитарно-гигиеническое нормирование учитывает четыре показателя:

- транслокационный (переход загрязняющих веществ из почвы в растения через корневую систему);
- миграционный водный;
- миграционный воздушный;
- общесанитарный (влияние загрязняющего вещества на самоочищающую способность почвы и ее биологическую активность).

Загрязненность почвы органическими веществами, в частности отходами производств химических продуктов из углеводородов нефти и газа, оценивают по комплексному показателю «санитарное число», представляющему собой отношение количеств почвенного белкового и органического азота:

Характеристика почвы		Санитарное число
Чистая	-	0,98-1,00
Слабо загрязненная	-	0,85-0,98
Загрязненная	-	0,70-0,80
Сильно загрязненная	-	Менее 0,70

Нормирование содержания вредных веществ в почве предполагает установление таких концентраций, при которых содержание вредных веществ в контактирующих средах не превышает ПДК для водоема и воздуха, а в выращиваемых культурах - допустимых остаточных количеств. В соответствии с методическими рекомендациями нормирование включает три основных направления исследований. Первое направление - определение максимально допустимой концентрации вещества в почве с точки зрения токсикологического действия на человека. Эта концентрация должна гарантировать накопление вещества в выращиваемых культурах не выше допустимого остаточного количества, а попадание его в воздушную среду и грунтовые воды - не выше ПДК. Второе направление - установление органолептических свойств растений, выращиваемых на данной почве, а также воды и атмосферного воздуха. Третье направление - изучение характера и интенсивности действия вещества на процессы самоочищения, протекающие в почве.

Из найденных пороговых концентраций выбирают наименьшую, которую и принимают как предельно допустимую. Исследования проводят в лабораторных условиях с модельными почвами и растениями, а полученные результаты уточняют в полевом эксперименте или в натуральных условиях.

По степени опасности вещества, загрязняющие почву, подразделяют на три класса:

1) высокоопасные;

- 2) умеренно опасные;
- 3) малоопасные.

Класс опасности определяют не менее чем по трем показателям в соответствии с ГОСТом 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения».

7. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ АТМОСФЕРЫ

Атмосфера - газовая оболочка Земли. Ее масса составляет около $5,9 \cdot 10^{15}$ тонн. Во многих отношениях она напоминает слой жидкой воды, покрывающей в виде морей и океанов три четверти земной поверхности. И как условия жизни в глубинах океана разительно отличаются от условий обитания вблизи поверхности воды, так и условия на дне воздушного океана, в которых живет человечество, отличаются от тех, что имеются в верхних слоях земной атмосферы. Знания об атмосфере необходимо рассматривать воедино с позиций и географии, и физики, и химии.

Как подчеркивал академик В.А. Легасов, для понимания роли атмосферы для жизни на Земле необходимо проследить кинетическую модель атмосферы, базирующуюся на кинетической теории газообразного состояния вещества, с учетом массопереноса, теплопереноса в атмосфере и роли химических превращений в этих явлениях.

Атмосфера имеет слоистое строение и состоит из нескольких сфер, между которыми располагаются переходные слои - «паузы». В сферах изменяется количество воздуха и его температура. Области минимума и максимума температур - «паузы», а промежуточные области - сферы. Так, тропопауза отделяет тропосферу от стратосферы; стратопауза - стратосферу от мезосферы и т.д.

Наиболее плотный слой воздуха, прилегающий к земной поверхности, носит название тропосферы. Протяженность ее по высоте в средних широтах составляет 10 - 12 км над уровнем моря, на полюсах 7 - 10 км, над экватором 16 - 18 км. В ней сосредоточено четыре пятых всей массы атмосферы. Температура в тропосфере по высоте уменьшается на $0,6^{\circ}\text{C}$ на каждые 100 м и колеблется от $+40^{\circ}\text{C}$ до -50°C .

Далее температура от границы 30 км начинает повышаться и на высоте 50 км достигает $+10^{\circ}\text{C}$ (стратопауза). В мезосфере снова происходит понижение температуры до 180 К. Выше мезосферы (область пониженных температур) расположена термосфера (или ионосфера). Здесь снова происходит потепление - на высоте 150 км температура достигает $200 - 240^{\circ}\text{C}$, на уровне 200 км - 500°C , а на высоте 500 - 600 км превышает 1500°C .

Рассмотренный температурный срез атмосферы во многом определяется характером химических превращений в этих областях.

В отличие от температуры, атмосферное давление неуклонно уменьшается с высотой. Особенно резко оно падает в нижних высотах. Такая особенность объясняется сжимаемостью атмосферы в отличие от гидросферы: на уровне моря давление составляет 760 мм ртутного столба, на высоте 100 км $P = 2,3 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., а на высоте 200 км $P = 1,0 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст.

7.1. Состав атмосферы

Атмосфера представляет собой чрезвычайно сложную систему. Ее пронизывает излучение Солнца и испускаемые им частицы высокой энергии, а также космическое излучение. Этот поток энергии оказывает заметное химическое воздействие на атмосферу. Кроме того, под воздействием земного притяжения более тяжелые атомы и молекулы опускаются в нижнюю часть атмосферы, а в верхней ее части остаются более легкие. В результате состав атмосферы оказывается непостоянным.

Состав атмосферы в приземном слое, например, состав сухого воздуха вблизи уровня моря обладает следующими характеристиками: примерно 99% всего состава приходится на долю двухатомных газов азота и кислорода, а все остальное, за исключением углекислого газа, - на долю одноатомных газов (табл. 7.1).

Таблица 7.1

Состав воздуха в приземном слое

Компонент	Содержание в мольных %	Молярная масса
Азот N ₂	78,04	28,013
Кислород O ₂	20,948	31,998
Аргон Ar	0,934	29,948
Диоксид углерода CO ₂	0,033	44,009
Неон Ne	0,001818	20,183
Гелий He	0,000524	4,003
Метан CH ₄	0,0002	16,043
Криптон Kr	0,000114	83,800
Водород H ₂	0,00005	2,0159
Оксид азота (I) N ₂ O	0,00005	44,013
Ксенон Xe	0,0000087	131,300

Примечание. Озон O₃, диоксид серы SO₂, оксид азота NO₂, аммиак NH₃, оксид углерода CO присутствуют в качестве примесей, и их содержание может меняться.

Хотя на верхние зоны атмосферы приходится лишь небольшая часть ее массы, эти верхние слои в значительной мере определяют жизнь на поверхности Земли. Они защищают нашу планету от потока лучей и града частиц высоких энергий. В результате такого воздействия молекулы и атомы подвергаются химическим превращениям. Диффузное разделение (более тяжелые внизу, более легкие наверху) за длительный период привело к тому, что на высоте 500 - 1000 км элемент гелий становится основным компонентом атмосферы. Гелиевая корона Земли простирается примерно до 1600 км, а выше 2000 -3000 км преобладает водород.

7.2. Фотодиссоциация

Солнце испускает энергию с разной длиной волны. Коротковолновое излучение в ультрафиолетовой области спектра обладает высокой энергией, вызывающей химические реакции. При этом энергия фотона ($E = h\nu$) должна быть достаточна для разрыва химической связи в молекуле и инициирования процесса. Кроме того, молекулы должны поглощать фотон, энергия которого должна превращаться в какую-либо иную форму. Первая реакция - фотодиссоциация кислорода:



Максимальная энергия, которая необходима для такого превращения, равна 495 кДж/моль. Можно выполнить нетрудный расчет (см. ниже задачу) и определить, каковы должны быть ν и λ этого излучения. λ равна 242 нм. Значит, любой фотон с длиной волны менее 242 нм имеет достаточную энергию для этой реакции (чем короче λ , тем выше энергия).

Задача. Какая длина волны фотона соответствует молярной энергии диссоциации связи 495 кДж/моль?

Решение. Сначала вычислим энергию, необходимую для разрыва связи в одной молекуле.

$$E' = \frac{E(\text{молярная})}{N} = \frac{495000 \text{ Дж} \cdot \text{моль}}{\text{моль} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ молекул}} = 8,22 \cdot 10^{-19} \frac{\text{Дж}}{\text{молекула}} .$$

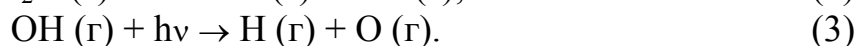
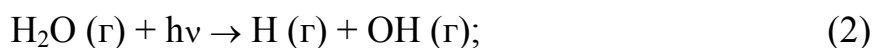
$$\begin{aligned} \text{Найдем частоту колебания, зная, что энергия фотона } E &= h\nu; \nu = \frac{E}{h} = \\ &= \frac{8,22 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}}{6,625 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}} = 1,24 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} . \end{aligned}$$

Вспомним, что произведение частоты и длины волны электромагнитного излучения равно скорости света: $\nu \cdot \lambda = c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с}$; $\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3,00 \cdot 10^8 \text{ м/с} \cdot 10^9 \text{ нм}}{1,24 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1} \cdot 1 \text{ м}} = 242 \text{ нм}$.

К нашему счастью, молекулы O_2 поглощают большую часть коротковолнового излучения с высокой энергией, прежде чем оно достигнет нижней части атмосферы. При этом образуется атомарный кислород. На высотах около 400 км диссоциировано 99% молекул кислорода, на долю молекул O_2 приходится лишь 1%. На высоте 130 км содержание O_2 и O одинаково. На меньших высотах содержание молекулярного кислорода больше такового атомарного.

Энергия диссоциации молекулы N_2 очень велика, значит, разорвать молекулу могут только фотоны с чрезвычайно высокой энергией и очень малой λ . Таких фотонов немного, да и молекула азота плохо поглощает фотоны, даже если их энергия окажется достаточной. Вследствие этого атомарного азота очень мало.

Фотодиссоциация воды. Концентрация паров воды значительна вблизи поверхности Земли, но быстро уменьшается с высотой. На высоте 30 км (стратосфера) составляет три молекулы на миллион молекул смеси. Однако, оказавшись в верхних слоях, вода подвергается фотодиссоциации:



Фотодиссоциация (уравнения 1-3) осуществляется через процесс ионизации. В 1924 году было установлено, что в верхних слоях атмосферы имеются свободные электроны, а по закону баланса зарядов должны быть и положительно заряженные ионы. Откуда же берутся эти ионы? В меньшей мере от воздействия электронов, прилетающих от Солнца вместе с солнечным ветром, а в большей мере - вследствие фотодиссоциации. При воздействии фотона молекула может поглотить его, не расщепляясь на атомы. При этом фотон выбивает из молекулы электрон самого верхнего уровня, и образуется молекулярный ион. Таким же образом может подвергнуться ионизации и нейтральный атом.

Фотоны, вызывающие ионизацию, относятся к высокочастотной коротковолновой области в пределах ультрафиолета. Это излучение не доходит до поверхности Земли, его поглощают верхние слои атмосферы (табл. 7.2).

Таблица 7.2

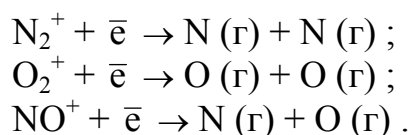
Реакции, происходящие в верхних слоях атмосферы

Уравнение реакции	– ΔН ионизации кДж/моль	λ _{max} , нм
$N_2 + h\nu \rightarrow N_2^+ + e$	1495	80,1
$O_2 + h\nu \rightarrow O_2^+ + e$	1205	99,3
$O + h\nu \rightarrow O^+ + e$	1313	91,2
$NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e$	890	134,5

Необходимо обратить внимание на то, что все данные реакции экзотермические.

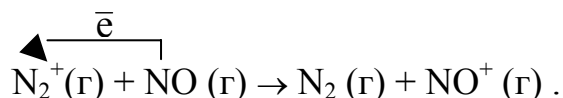
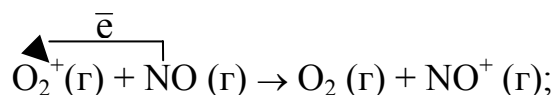
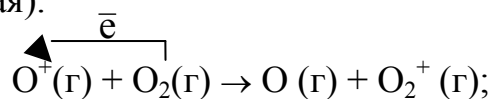
7.3. Реакции атмосферных ионов

Образующиеся молекулярные ионы обладают очень большой реакционной способностью, быстро реагируют с любыми другими частицами при столкновении, эти реакции также носят экзотермический характер. Но так как при высоком разряджении отдача избыточной энергии маловероятна, то более вероятна рекомбинация иона с электроном, сопровождающаяся диссоциацией:

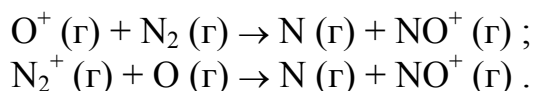


Такие реакции называются реакциями диссоциативной рекомбинации. Атомарный азот в верхних слоях атмосферы образуется исключительно в результате такой реакции.

Перенос заряда. Когда молекулярный ион сталкивается с какой-либо нейтральной частицей, между ними может произойти перенос электрона: $N_2^+(g) + O_2(g) \rightarrow N_2(g) + O_2^+(g)$. Это возможно, если $E_1(O_2) < E_2(N_2)$, то есть энергия ионизации молекулы, теряющей электрон, должна быть меньше энергии молекулы, приобретающей электрон (реакция должна быть экзотермическая).



Реакции переноса заряда играют большую роль во многих областях химии, особенно в биохимии. Реакции переноса заряда не сопровождаются разрывом химических связей, осуществляется только перенос электрона от одной частицы к другой. Но существует класс реакций в атмосфере, в ходе которых частицы обмениваются атомами:



Эти реакции являются экзотермическими и протекают очень легко, при этом образуется молекулярный ион $\text{NO}^+ (\text{г})$. Поскольку энергия ионизации NO самая низкая из всех частиц, находящихся в верхних слоях атмосферы, то $\text{NO}^+ (\text{г})$ не может ничем нейтрализоваться и этот ион является преобладающим в данной области. Таким образом, молекулы N_2 , O_2 и NO отфильтровывают большую часть опасного (жесткого) ультрафиолетового излучения на высоте около 100 км.

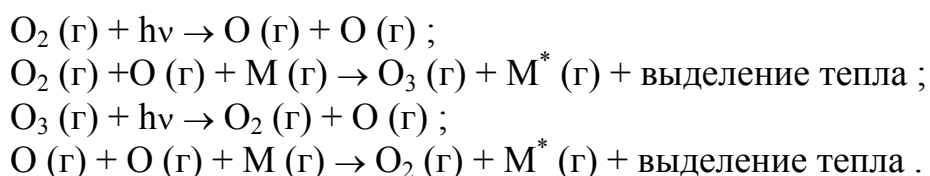
На высоте более 30 км фотодиссоциация кислорода остается (реакция 1). В мезосфере и стратосфере концентрация молекулярного кислорода превышает концентрацию атомарного кислорода, поэтому образующиеся атомы часто сталкиваются с молекулами O_2 , что приводит к образованию озона:



Эта реакция обратима и если частица O_3^* не отдает избыточную энергию при столкновении с другой (N_2 и O_2), то молекула распадется. Чем ниже к Земле, тем больше концентрация газов N_2 и O_2 , тем чаще столкновение и стабилизация озона. Но опять же, чем ниже, тем меньше диссоциация O_2 на атомы, так как отфильтровано излучение с длиной волны 242 нм. Максимальная скорость образования озона на высоте 50 км, так как мало атомов кислорода и, следовательно, мало озона.

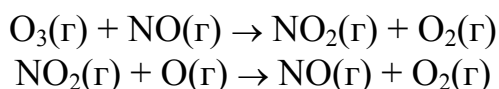
Молекулы озона сами могут поглощать излучение, и сильнее всего озоном поглощаются фотоны с длиной волны 200 - 310 нм, что очень важно для нас. Это излучение другими частицами не поглощается в той мере, как озоном. При таком излучении все живое не может существовать. «Озоновый щит» играет важную роль в сохранении жизни на Земле.

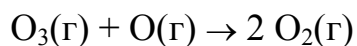
Обобщенный процесс циклического образования и разложения озона:



M^* - любая частица в столкновении.

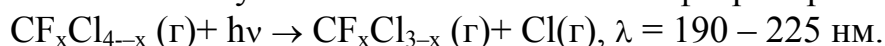
Результатом данного процесса является превращение ультрафиолетового излучения Солнца в тепловую энергию. Озоновый цикл обеспечивает повышение температуры в стратосфере (рис. 7.1). В этот цикл вовлекаются многие химические реакции; общим результатом является разложение озона, например:



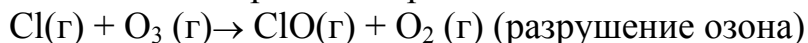


NO является катализатором процесса. Когда в этот цикл вторгаются дополнительные порции оксида азота, значительно уменьшается концентрация озона. Так, при полете сверхзвуковых самолетов в двигателях достигается такая высокая температура, что становится возможной реакция: $\text{N}_2(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г}) \rightarrow 2 \text{NO}(\text{г})$, в результате которой оксид азота выбрасывается в стратосферу, существенно снижая концентрацию озона.

Разрушение озона обусловлено также влиянием фторхлорметанов:



За этим следует разложение $\text{CF}_x\text{Cl}_{3-x}$ и т.д. Расчеты показывают, что скорость образования атомарного хлора максимальна на высоте 30 км.



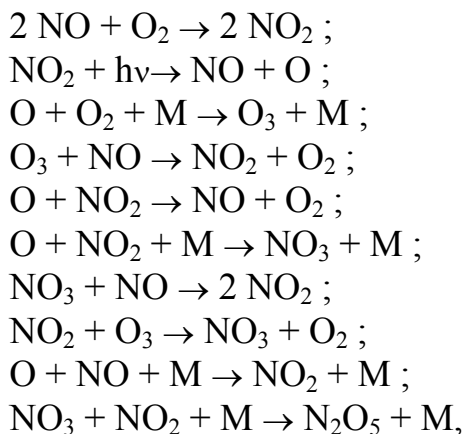
Оксид хлора, реагируя с атомарным кислородом, вновь дает атомарный хлор: $\text{ClO}(\text{г}) + \text{O}(\text{г}) \rightarrow \text{Cl}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$; снова $\text{Cl}(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) \rightarrow \text{ClO}(\text{г}) + \text{O}_2(\text{г})$... обрыв цепи может происходить при взаимодействии хлора с молекулами водорода, метана, воды, пероксида водорода. В итоге имеем суммарную реакцию: $\text{O}(\text{г}) + \text{O}_3(\text{г}) \rightarrow 2 \text{O}_2(\text{г})$.

Фреоны очень хорошо сохраняются в атмосфере, плохо растворимы в воде, не горят, имеют низкие температуры кипения, поэтому хорошо испаряются на воздухе. Из тропосферы часть фреонов может уходить с водой и, не гидролизуясь, скапливаться в океане, который становится своеобразным резервуаром фреонов.

Постоянно возникающий и разрушающийся слой озона вызывает явление, названное «озонным дождем». Концентрация озона должна быть максимальной на высоте 25 – 30 км. В атмосфере с увеличением высоты концентрация озона убывает из-за концентрации третьих частиц и кислорода. Разрушение озона в основном обуславливает азотный цикл, антропогенное загрязнение атмосферы:

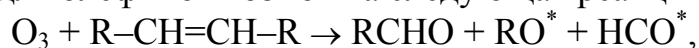
- Ядерные взрывы. Разогрев до 6000 К и быстрое охлаждение (замораживание NO). 1 Мт при взрыве дает от 1000 до 12000 тонн оксидов азота ($2,5 \cdot 10^{32}$ молекул).
- Сверхзвуковые самолеты (18 г NO на 1 кг топлива). 1 млн тонн оксидов азота в год выбрасывают двигатели сверхзвуковых самолетов.
- Использование минеральных азотных удобрений.
- Сжигание топлива дает до 3 млн тонн оксидов азота в год.

В химии и фотохимии атмосферы участвуют пять основных азотсодержащих газов: N_2 , NH_3 , NO, NO_2 , N_2O . В конденсированной фазе азот присутствует в форме иона аммония (NH_4^+) и нитратного иона (NO_3^-). Возможные взаимодействия можно описать следующей схемой:

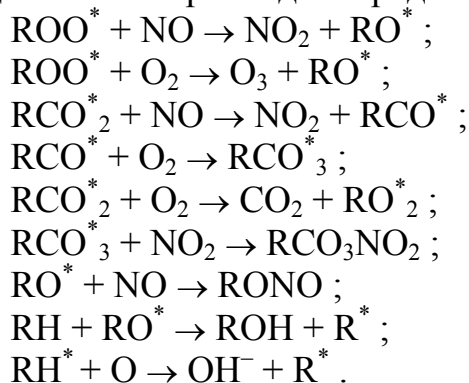


где М - третье вещество, принимающее избыток энергии. Цикл взаимодействий на основе соединений азота в тропосфере дополняется образованием азотной кислоты: $4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow 4 \text{HNO}_3$ или по реакции диспропорционирования $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$.

Атомарный кислород и озон способны вступать в реакции с различными органическими веществами, в результате чего получают свободные радикалы. Так, для олефинов возможна следующая реакция:



где RO^* и HCO^* - свободные радикалы. Образующийся альдегид RCHO может подвергаться фотодиссоциации по реакции: $\text{RCHO} + h\nu \rightarrow \text{R} + \text{HCO}^*$. Кроме альдегидов фотохимически активны также кетоны, пероксиды и ацилнитраты, которые под воздействием солнечной радиации также образуют свободные радикалы. Последующая цепь взаимодействий может быть представлена схемой, где ROO^* - пероксидный радикал:



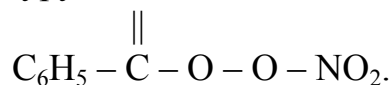
Эта цепь превращений с участием свободных радикалов является основой для образования смога, содержащего ассоциации молекул альдегидов, кетонов, оксидантов и соединений типа пероксиацетилнитратов (ПАН).

Пероксиацетилнитрат:



- это газ, сильно раздражающий слизистую оболочку глаз и отрицательно действующий на ассимиляционный аппарат растений.

Другим веществом, также сильнодействующим на слизистую оболочку глаз, присутствующим в смоге, является пероксибензолнитрат (ПБН), имеющий следующую структуру:



Антропогенная деятельность и вулканические извержения приводят к накоплению в атмосфере SO_2 . Фотодиссоциация диоксида серы невозможна, так как длина волн, которые достигают нижних слоев атмосферы, где происходит накопление SO_2 , слишком велика, жесткое коротковолновое излучение уже отфильтровано. Однако фотодиссоциация NO_2 и кислорода дает на данной высоте достаточное количество атомарного кислорода и озона (см. выше) и тогда возможен процесс: $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$. Эффективность этой реакции возрастает по мере увеличения отношения концентрации SO_2 к концентрации NO_2 . Окислению SO_2 до SO_3 могут способствовать следы металлов, проявляющих каталитическое действие на данную реакцию (например, марганец). Соединяясь с водой, оксид серы (VI) образует серную кислоту, которая с металлами или аммонием (NH_4^+) дает сульфаты.

Имеется мнение, что диоксид серы существует в атмосфере от нескольких часов до нескольких дней в зависимости от влажности и других условий. Однако установлено, что сернистый газ, поступающий в атмосферу с извержением вулканов, дает серную кислоту, циркулирующую вокруг Земли в стратосфере сроком до года и более. Так, вследствие извержения вулкана Эль-Чичон на юге Мексики 28 марта 1982 года, земной шар опоясал «язык» стратосферного аэрозольного облака, содержащий капельки серной кислоты размером от 0,04 мкм до 1,4 мкм, готовых выпасть в виде сернокислого дождя. Через месяц после извержения в стратосфере путешествовало почти 20 млн. тонн аэрозоля серной кислоты. Даже через год после извержения в апреле 1983 года около 8 млн. тонн серной кислоты еще находилось на околоземной орбите.

Переносу диоксида серы на дальние расстояния способствует строительство высоких дымовых труб. Это возможно и снижает степень локального загрязнения, но увеличивает время пребывания SO_2 в воздушной среде и степень его превращения в серную кислоту и сульфаты. Таким образом, сернистый газ в сочетании с парами воды (туман) является главным компонентом так называемого сернистого смога (смог лондонского типа).

Кислотные дожди. В результате антропогенного загрязнения атмосферы сернистым газом и оксидами азота происходит, как показано выше, образование серной и азотной кислот, выпадающих на Землю вместе с осадками. Кислотность обычной дождевой воды за счет частичного растворения во влаге углекислого газа равна 5,6: $\text{pH} = 5,6$. Но известны случаи выпадения кислых дождей с $\text{pH} = 2,3$ (кислотность лимонного сока!). Та-

кие осадки наносят существенный ущерб качеству воды в природных водоемах, качеству почвы, приводят к разрушению изделий из металлов, архитектурных сооружений, мрамора и бетона.

Ежегодно с осадками выпадают миллионы тонн кислот, что ведет к радикальному изменению химии природной среды. Частицы сульфатов размером 0,1 - 1 мкм, присутствующие в атмосфере, рассеивают свет, ухудшая видимость, что отрицательно воздействует на организм человека. В условиях повышенной влажности и гигроскопичности некоторых сульфатов: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 – рассеивание света возрастает.

7.4. Источники загрязнения атмосферы

Существует два вида загрязнений атмосферы: естественное и искусственное, каждый обусловлен соответствующими источниками (рис. 7.1). Источники загрязнения атмосферы различаются также по мощности выброса (мощные, крупные, мелкие), высоте выброса (низкие, средней высоты и высокие), температуре выходящих газов (нагретые и холодные).

Для подготовки исходных данных для расчета предельно допустимых выбросов (ПДВ) предприятия для каждого источника по каждому показателю требуется классификация не только источников загрязнений, но также классификация и характеристика выбросов, степень изученности и учет в расчетах. При этом учитывают организованные, неорганизованные и распределенные выбросы (рис. 7.2).

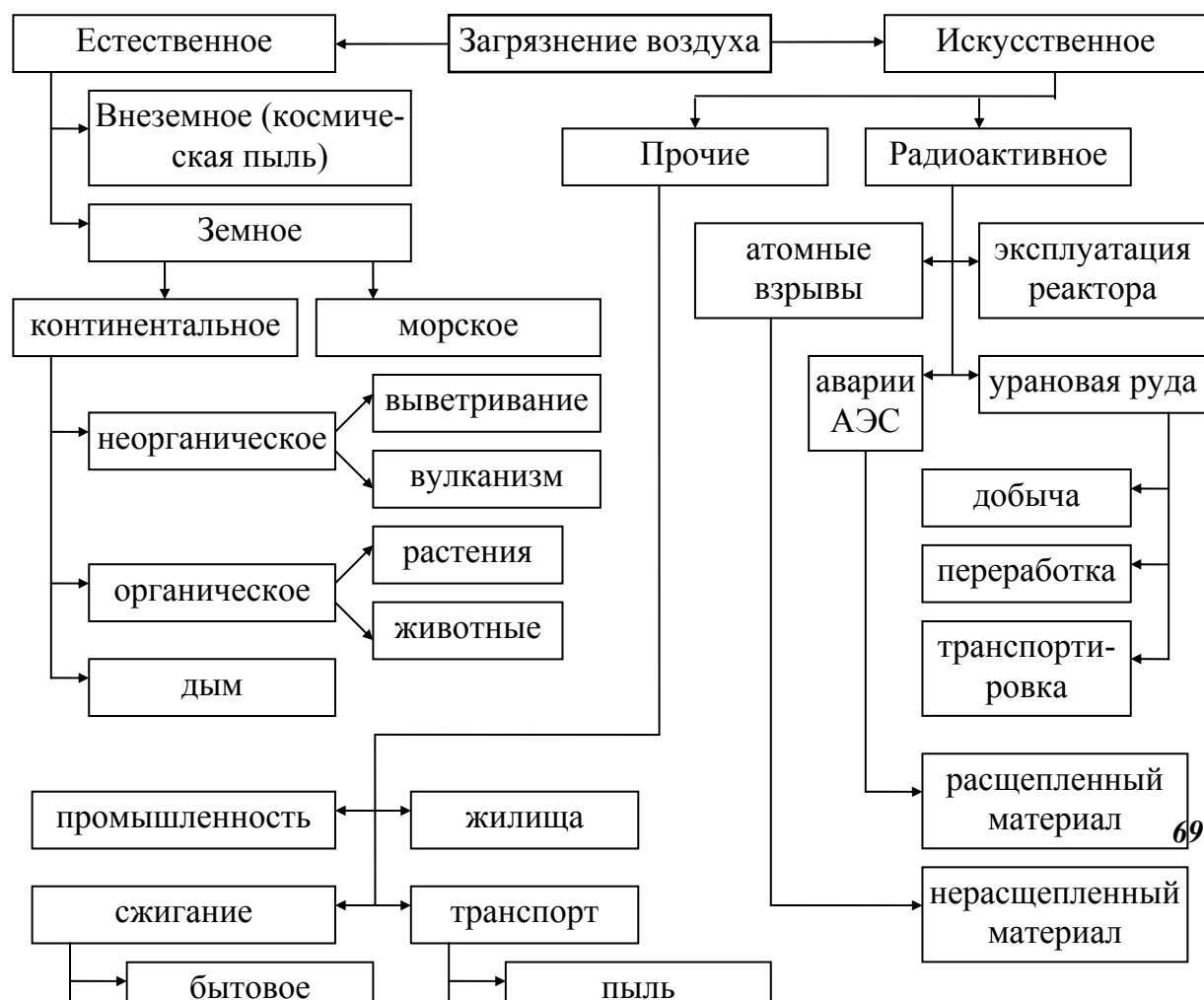


Рис. 7.1. Источники загрязнения атмосферы
(по Г. В. Стадницкому и А. И. Родионову, 1988)

Организованные выбросы обычно производятся из стационарных источников. Их характеризует большая высота труб (50–100 м), а также значительные концентрации и объемы. Неорганизованные выбросы проявляются в виде поступлений токсикантов в атмосферу из производственных помещений предприятий. Концентрация и объем загрязняющих веществ меньше, высота выброса небольшая. Распределенные выбросы связаны в основном с транспортом, а также с обработкой сельскохозяйственных территорий ядохимикатами.

Наиболее распространенные выбросы промышленности - зола, пыль, оксид цинка, сернистый ангидрид, сероводород, меркаптан, альдегиды, углеводороды, смолы, оксид и диоксид азота, аммиак, озон, оксид и диоксид углерода, фтористый водород, хлористый водород, кремнефтористый натрий, радиоактивные газы и аэрозоли (по Г.В. Новиковой и А. Я. Дударевой, 1978).

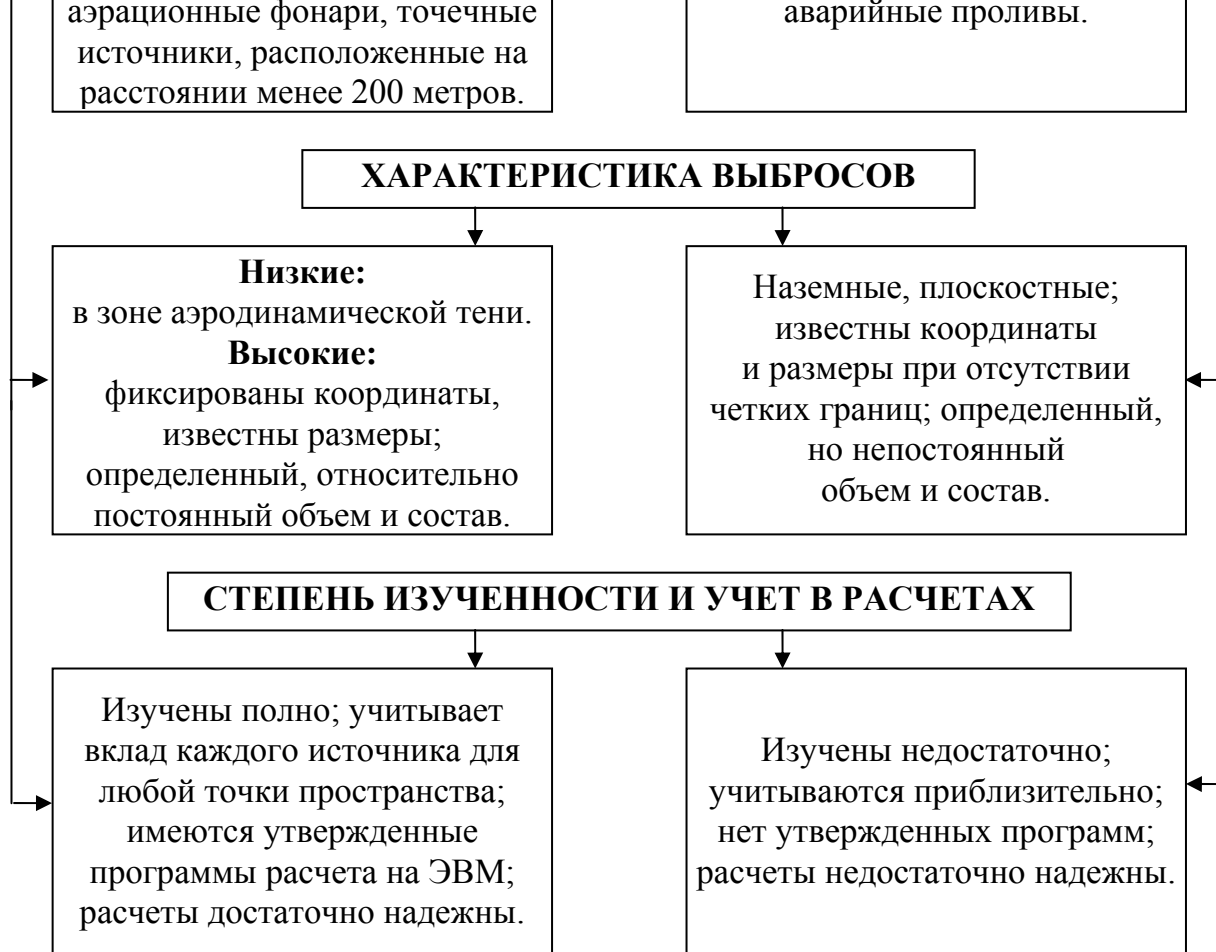


Рис. 7.2. Классификация источников, выбросов и степени изученности загрязняющих веществ

Масса загрязняющих веществ в год, поступающих в атмосферу из естественных и искусственных источников, представлена в таблице 7. 3.

Таблица 7.3

**Масса загрязняющих веществ, выбрасываемых в атмосферу
(тонн/год, по данным ЮНЕСКО, 1996)**

Вещество	Естественные поступления	Антропогенные выбросы
Оксид углерода (II) - CO	—	$3,5 \cdot 10^8$
Оксид серы (IV) - SO ₂	$1,4 \cdot 10^8$	$1,45 \cdot 10^8$
Оксиды азота (II) -NO	$1,4 \cdot 10^9$	$(1,50-2,00) \cdot 10^7$
Аэрозоль (твердые вещества)	$(7,70-22,00) \cdot 10^{10}$	$(9,60-26,00) \cdot 10^{10}$
Фреоны, полихлорвиниловые вещества	—	$2,00 \cdot 10^6$
Озон - O ₃	$2,00 \cdot 10^9$	—
Углеводороды	$1,00 \cdot 10^9$	$1,00 \cdot 10^6$
Свинец - Pb	—	$2,00 \cdot 10^5$
Ртуть - Hg	—	$5,00 \cdot 10^3$

Как свидетельствуют данные таблицы 7.3, антропогенное (искусственное) загрязнение атмосферы преобладает над естественным, при этом 37%

загрязнений дает автотранспорт, 32% - промышленность и 31% - прочие источники.

Сравнительно недавно появились данные по загрязнению атмосферы над территорией России в сравнении с глобальными выбросами и отдельными западноевропейскими странами (Данилов-Данильян В.И. и др., 1994). Так, в 1990 году в мире в атмосферу выбрасывалось более 400 млн. тонн четырех главных загрязнителей (табл. 7.4).

Таблица 7.4

**Выбросы в атмосферу главных загрязнителей в мире (1990 г.)
и в России (1991 г.)**

Вещества, млн тонн	Диоксид серы	Оксиды азота	Оксиды углерода	Твердые частицы	Всего
Глобальный выброс	99	68	177	57	401
Россия (только стационарные источники)	9,2	3	7,6	6,4	26,2
Россия (с учетом всех источ- ников), %	12	5,8	5,6	12,2	13,2

Как видно из таблицы, Россия не является основным поставщиком этих веществ в атмосферу. По сравнению с другими странами ее вклад составляет: по диоксиду серы - 12% (США - 21%), оксидам азота - около 6% (США - 20%) и т. д.

В России составлен ранжированный перечень городов (на 1991 г.) по количеству выбросов загрязняющих веществ в атмосферу от стационарных источников. Список возглавляет Норильск, где ежегодно промышленные предприятия выбрасывают в атмосферу около 2,5 млн. тонн вредных веществ, что составляет 8% всех выбросов в России. Далее закономерно следуют наиболее крупные промышленные центры (Магнитогорск, Череповец, Нижний Тагил и т.д.). Одиннадцатое место по выбросам занимает Москва (около 800 тыс. тонн). Однако в последние годы во многих городах России несколько улучшились экологические показатели, в основном за счет спада производства и простоев предприятий. Контроль за загрязнением атмосферы ведется в 334 городах и охватывает все города с населением более 100 тыс. человек и с крупными промышленными предприятиями.

8. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ГИДРОСФЕРЫ

Гидросферой называют прерывистую водную оболочку Земли, расположенную между атмосферой и земной корой и представляющую собой совокупность океанов, морей и водных объектов суши (реки, озе-

ра, водохранилища, болота, подземные воды), включая скопления воды в твердой фазе (снежный покров, ледники). Океан занимает 71% поверхности Земли, его средняя глубина 4 км, масса воды $1,5 \cdot 10^{18}$ т. Запасы воды в гидросфере составляют почти 1,5 млрд. км³ (табл. 8.1).

Таблица 8.1

Запасы воды в гидросфере Земли

Часть гидросферы	Объем воды, тыс. км ³	Объем воды в % общего объема
Океан	1 370 323	94,201
Подземные воды	60 000	4,42
В том числе зоны активного водообмена	4 000	0,27
Ледники	24 000	1,65
Озера	230	0,016
Почвенная влага	75	0,005
Пары атмосферы	14	0,001
Речные воды	1,2	0,0001

Из приведенных данных видно, что запасы соленой воды колоссальны, а пресной воды очень малы и составляют лишь около 3% общего объема вод суши. Кроме того, значительная часть пресной воды практически не используется из-за своей недоступности - воды ледников и основной части подземных вод. В настоящее время объем пригодных для использования пресных вод составляет 0,3% общего запаса гидросферы (примерно 4 млн. км³).

Вода в атмосфере - это главным образом водяной пар и его конденсат (капельки воды и ледяные кристаллы).

Биологическая вода - это вода, содержащаяся в живых организмах и растениях, в которых в среднем ее находится 80%. Общая масса живого вещества биосферы около 1400 млрд. тонн, соответственно масса биологической воды составляет 1120 млрд. тонн, или 1120 км³.

Вода - это единственное вещество на Земле, существующее в природе во всех трех агрегатных состояниях: жидком, твердом и газообразном. Под действием солнечного тепла вода испаряется из естественных водоемов и водотоков - океанов, морей, рек, а также почвы. Водяной пар, будучи легче воздуха, поднимается в верхние слои атмосферы и конденсируется в мельчайшие капельки, образуя облака. Из облаков вода возвращается на земную поверхность в виде атмосферных осадков - дождей и снега. выпадающая вода поступает непосредственно в водные объекты, а также собирается в верхних слоях почвы, образуя поверхностные и грунтовые воды, которые, соприкасаясь с минеральными и органическими веществами, частично растворяют их, формируя химический состав природных вод.

«Парниковый эффект», приводящий к нарушению теплового баланса Земли, способен повысить температуру земной поверхности. Любая человеческая деятельность, которая способствует парниковому эффекту и происходящим изменениям климата, по-видимому, влияет и на глобальный круговорот воды. Предполагаемое повышение уровня моря не только создает проблему защиты прибрежных районов от затопления, но может привести к загрязнению водных ресурсов (при затоплении химических производств, складов ядовитых веществ, свалок токсических отходов и т.д.), а также увеличению доли соленой воды по отношению к пресной воде. В результате потепления климата и увеличения испарений осадки могут возрасти на 15%. При повышении температуры на 2-4°C в глобальном масштабе возможно таяние льда и повышение уровня Мирового океана примерно на 20 м с последующими непредсказуемыми экологическими последствиями.

Огромную роль играет вода в живых организмах. Обмен веществ без нее невозможен; почти все химические, физиологические и коллоидные процессы в организме (ассимиляция, диссимиляция, диффузия, ресорбция, осмос и др.) протекают в водных растворах или при обязательном участии воды.

Исключительные свойства воды в общей биологической системе Земли связаны с ее физическими и химическими свойствами. Вода (H_2O) - простейшее устойчивое химическое соединение водорода с кислородом. При обычных условиях это жидкость без запаха, вкуса и цвета. По шкале Цельсия температура плавления воды принята за 0°C, а температура кипения - за 100°C. Температура кипения воды является аномальной и в то же время наиболее важной, так как именно поэтому стало возможным существование на Земле воды в жидкой фазе. С другой стороны, существование воды в чистом виде обусловлено и высокой температурой замерзания, что обеспечивает вымерзание примесей. Высокая теплоемкость воды способствовала тому, что Мировой океан стал регулятором климата, перераспределяя тепло по поверхности Земли. Наибольшую плотность вода имеет при 4°C ($1г/см^3$), при 0°C плотность льда $916,8 кг/м^3$, а плотность воды - $999,968 кг/м^3$. Такая зависимость плотности воды от температуры позволяет сохраниться в холодные периоды всей водной биосфере. При температурах до 4°C плотность льда становится меньше плотности воды и лед всплывает. При дальнейшем охлаждении происходит перемешивание более плотной холодной воды и менее плотной теплой до тех пор пока вся вода не достигнет 4°C. Поверхностный слой становится легче глубинных слоев, и перемешивание воды прекращается, что приводит к образованию на поверхности воды льда, служащего тепловым барьером, защищающим гидросферу от переохлаждения.

Вода обладает способностью растворять очень многие вещества, имеет высокую диэлектрическую постоянную, способна к самопроизвольной электролитической диссоциации с образованием ионов: $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Эти свойства воды позволяют из любой природной системы получить водный раствор электролита, в котором возможно протекание многих процессов, невозможных в безводной среде. Многие вещества вступают с водой в реакцию обменного разложения, называемую гидролизом. Изменение физических свойств водных растворов почти линейно зависит от концентрации растворенных в ней солей.

С ростом населения Земли и увеличением выпуска промышленной и сельскохозяйственной продукции потребление воды возрастает. По оценкам Института мировых ресурсов, около 9000 км^3 пресной воды доступно для человеческой деятельности. Этот запас воды достаточен, чтобы обеспечить 20 млрд. человек в год. По оценкам специалистов, безвозвратное водопотребление составляет 150 км^3 в год (около 1% устойчивого стока пресных вод). В среднем городское водопотребление оценивается в 450 л/сутки на одного человека. Из них 50% идет на хозяйственно-питьевые, 20% на коммунально-бытовые и 30% на производственные нужды.

Главным потребителем воды является сельское хозяйство, на долю которого приходится около 70% всех запасов пресной воды. Велика потребность в воде и промышленности, где она используется для приготовления и очистки растворов, охлаждения и нагревания, транспортировки сырья, теплоэнергетических целей, удаления отходов, мытья оборудования, тары, помещений и т.д. Средний химический комбинат ежедневно расходует 1 - 2 млн. м^3 воды, теплоэлектростанция - 300 км^3 в год.

Качество воды - это сочетание химического и биологического состава и физических свойств воды, определяющее ее пригодность для конкретных видов водопользования, в зависимости от назначения воды и особенностей технологического процесса. Требования к качеству всех видов вод, кроме сточных, устанавливаются отечественными государственными стандартами (ГОСТами). Термины и определения даны в ГОСТе 27065-86.

Существует несколько различных классификаций вод. В зависимости от водопользования воды могут быть питьевые, речные, озерные, артезианские, морские, сточные, смешанные и илы. Питьевая вода - это вода, в которой бактериологические, органолептические показатели и показатели токсичных химических веществ находятся в пределах норм питьевого водоснабжения (отсутствие запаха, вкуса, цвета, минерализация не более 1 г/л, жесткость не должна превышать 7,0 ммоль/л, pH в пределах 6,5-9,5, концентрация нитрат-иона не более 45-50 мг/л, коли-индекс не более 3, коли-титр не менее 300). Состав речных и озерных вод зависит от ряда осо-

бенностей, к которым относятся скорость течения, геологические особенности местности, климатические и погодные условия, интенсивность воздействия на ионный и газовый состав биологических процессов и хозяйственной деятельности человека. Состав артезианских вод зависит от зональности - от пресных гидрокарбонатных в верхней части до высокоминерализованных хлоридных в глубоких частях бассейна. Под смешанными водами подразумеваются дождевая, колодезная, кипяченая вода и вода из устьев рек (солончатая). Другая классификация подразделяет все воды на морские, поверхностные, подземные и осадки.

Классификации природных вод по химическому составу основываются на самых различных признаках: минерализации, концентрации преобладающего компонента или групп их, соотношении между концентрациями разных ионов, наличии повышенных концентраций каких-либо специфических компонентов газового (CO_2 , H_2S , CH_4 и др.) или минерального (F, Ra и др.) состава. Известны попытки классифицировать природные воды в соответствии с общими условиями, в которых формируется их химический состав, а также по гидрохимическому режиму водных объектов.

К наиболее известным классификациям относятся классификации С.А.Щукарева, Н.И.Толстихина, В.А.Сулина, О.А.Алекина. Для минеральных вод ранее применяли классификацию В.А.Александрова, в настоящее время - В.В.Иванова и Г.А.Невраева; для рассолов используется классификация М.Г.Валяшко. Для поверхностных вод наиболее часто применяется классификация О.А.Алекина, сочетающая принцип деления химического состава воды по преобладающим ионам с делением по количественному соотношению между ними.

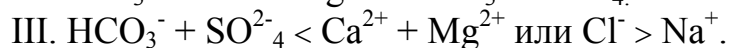
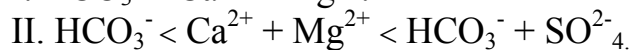
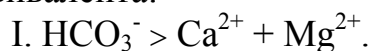
По преобладающему аниону природные воды делятся на три класса:

1) гидрокарбонатные и карбонатные (большинство маломинерализованных вод рек, озер, водохранилищ и некоторые подземные воды);

2) сульфатные воды (промежуточные между гидрокарбонатными и хлоридными водами, генетически связаны с различными осадочными породами);

3) хлоридные воды (высокоминерализованные воды океана, морей, соленых озер, подземные воды закрытых структур и т.д.).

Каждый класс по преобладающему катиону подразделяется на три группы: кальциевую, магниевую и натриевую. Каждая группа в свою очередь подразделяется на четыре типа вод, определяемых соотношением между содержанием ионов в процентах в пересчете на количество вещества эквивалента:



IV. $\text{HCO}_3^- = 0$.

Воды I типа образуются в процессе химического выщелачивания изверженных пород или при обменных процессах ионов кальция и магния на ионы натрия и являются маломинерализованными. Воды II типа смешанные, к ним относятся воды большинства озер, рек и подземные воды с малой и умеренной минерализацией. Воды III типа метаморфизированные, включают часть сильноминерализованных природных вод или вод, подвергшихся катионному обмену ионов натрия на ионы кальция и магния. К этому типу относятся воды морей, океанов, морских лиманов, реликтовых водоемов. К IV типу относятся кислые воды - болотные, шахтные, вулканические или воды сильно загрязненные промышленными стоками.

Выделяют несколько классификаций природных вод по минерализации. Округляя различные пределы значений, О.А.Алекин наметил следующее деление природных вод по минерализации:

- 1) рассолы (соленость $> 50\%$);
- 2) морские (соленость 25 - 30‰);
- 3) солоноватые (соленость 1 - 25‰);
- 4) пресные (соленость до 1‰).

Загрязнение гидросферы происходит с нарастающей скоростью. При прохождении через гидрологический цикл вода загрязняется взвешенными и растворенными веществами - как природными компонентами, так и отходами человеческой деятельности. Источники загрязнения вод делятся на четыре большие группы.

1. Производственные или промышленные сточные воды, использованные в технологическом процессе производства или получающиеся при добыче полезных ископаемых.

2. Городские сточные воды, включающие преимущественно бытовые стоки.

3. Атмосферные воды - дождевые и от таяния снега, несущие массы вымываемых из воздуха поллютантов (загрязнителей) промышленного происхождения.

4. Сточные воды сельскохозяйственных предприятий, включающие канализационные воды и смывы с полей удобрений и пестицидов.

Количество загрязненных сточных вод, сбрасываемых в озера, реки и моря, во всем мире достигает 250 - 300 млрд. м^3 в год.

Четкая классификация промышленных стоков затруднена из-за разнообразия загрязнений в них. Различают две основные группы сточных вод: 1) содержащие органические вещества; 2) содержащие неорганические примеси.

К первой группе относятся сточные воды нефтеперерабатывающих и нефтехимических заводов, предприятий органического синтеза и синтетического каучука, коксохимических, газосланцевых и др. Они содержат

нефть и нефтепродукты, нафтеновые кислоты, углеводороды, спирты, альдегиды, кетоны, поверхностно-активные вещества, фенолы, смолы, аммиак, меркаптаны, сероводород и др.

Ко второй группе относятся сточные воды содовых, сернокислотных, азотнотуковых заводов, обогатительных фабрик свинцовых, цинковых, никелевых руд, шахт, рудников, катализаторных фабрик, металлургических предприятий, гальванических производств и др. Они содержат кислоты, щелочи, соли, сернистые соединения, ионы тяжелых металлов, взвешенные минеральные вещества и др.

Промышленные сточные воды классифицируют также по дисперсионному составу загрязняющего вещества. В соответствии с этой классификацией выделяют четыре группы сточных вод:

- содержащие нерастворимые в воде примеси с величиной частиц более 10^{-5} - 10^{-4} м;
- представляющие собой коллоидные растворы;
- содержащие растворенные газы и молекулярно-растворимые вещества;
- содержащие вещества, диссоциирующие на ионы.

Такая классификация позволяет предложить для каждой группы определенные методы очистки сточных вод.

Поступающие в реки, озера, водохранилища и моря загрязняющие вещества вносят значительные изменения в установившийся режим и нарушают равновесное состояние водных экологических систем, хотя водоемы и способны к самоочищению путем биохимического распада органических веществ под действием микроорганизмов. Самоочищающая способность зависит от запаса растворенного кислорода, гидродинамических и биохимических процессов, солнечной радиации, жизнедеятельности растительных и животных организмов и др. Эти процессы интенсифицируются летом, замедляются зимой и зависят от кратности разбавления сточных вод.

Для нормального протекания процесса самоочищения прежде всего необходимо наличие в водоеме запаса растворенного кислорода. Насыщенность им воды требуется для окислительного разложения большинства примесей. Химическое или бактериальное окисление органических веществ приводит к снижению концентрации растворенного в воде кислорода (в 1 литре воды содержится всего 8-9 мл растворенного кислорода, в 1 литре воздуха - 210 мл кислорода). Влияние дезоксигенизирующих (снижающих содержание кислорода) агентов выражается в замене нормальной флоры и фауны водоемов примитивной, приспособленной к существованию в анаэробных условиях. Органические вещества, взаимодействуя с растворенным кислородом, окисляются до углекислого газа и воды, потребляя различное количество кислорода. Поэтому введен обобщенный показатель, позволяющий оценить суммарное количество загрязнений в

воде по поглощению кислорода. Таким показателем является биохимическое потребление кислорода (БПК), равное количеству кислорода, поглощаемого при окислении конкретного вещества в определенный отрезок времени. БПК выражается в миллиграммах потребного кислорода на 1 грамм окисляемого вещества ($\text{мг O}_2 / \text{г}$), а в растворах - в миллиграммах потребного кислорода на 1 литр раствора ($\text{мг O}_2 / \text{л}$). Наряду с БПК установлен показатель химического (бихроматного) потребления кислорода (ХПК) - количество кислорода, потребляемого при химическом окислении содержащихся в воде органических и минеральных веществ под действием окислителей; выражается в мг/л атомарного кислорода.

В зависимости от времени, за которое определяется БПК, различают БПК₅ (пятисуточное), БПК₂₀ (двадцатисуточное), БПК_{полн.} (полное, когда окисление заканчивается). По нормам БПК_{полн.} не должно превышать в водоемах рыбохозяйственного значения (I категории) $3 \text{ мг O}_2 / \text{л}$, остальных категорий - $6 \text{ мг O}_2 / \text{л}$. БПК промышленных стоков в зависимости от производства и состава стоков составляет $200 - 3000 \text{ мг O}_2 / \text{л}$. Это значит, что при сбросе таких стоков содержание кислорода в водоеме значительно уменьшается, либо он употребляется полностью. Это вызывает гибель планктона, бентоса, рыбы и других организмов, живущих в водоеме и нуждающихся в кислороде. Одновременно усиленно развиваются анаэробные микроорганизмы, биологическое равновесие нарушается, возникает загнивание водоема. Следовательно, необходима очистка стоков до такой степени, чтобы при сбросе их в водоемы и смешении с водой водоема БПК соответствовало норме, установленной санитарными правилами. По международному соглашению для сохранения водной фауны требуется содержание растворенного кислорода не ниже $5 \text{ мг O}_2 / \text{л}$.

Одним из важнейших показателей способности водоема к самоочищению является соотношение форм азота. Резервуаром азота в биосфере является атмосфера. В результате ряда превращений он переходит в форму, участвующую в образовании аминокислот и протеинов. Рассмотрим динамику форм азота в водоеме. В природных водах содержание ионов аммония не превышает $0,1 \text{ мг/л}$, нитрит ионов - $0,001-0,01 \text{ мг/л}$ и нитрат ионов - $0,01-0,5 \text{ мг/л}$. Это соотношение меняется по сезонам года: летом нитрат ионы составляют сотые доли мг/л , осенью и зимой - несколько десятых мг/л , что объясняется значительным употреблением нитратов растениями.

В результате загрязнения водоемов хозяйственно-бытовыми стоками количество азота в воде по сравнению с природным его содержанием может возрасти в сотни и тысячи раз. Например, по данным профессора Н.С. Строганова, для водоемов, в которые поступали бытовые стоки, содержание азота аммонийных солей составляло примерно 84 мг/л . Превращение разных форм азота осуществляется в водоеме различными микроор-

ганизмами. Указанные процессы четко прослеживаются на схеме, представленной на рис. 8.1.

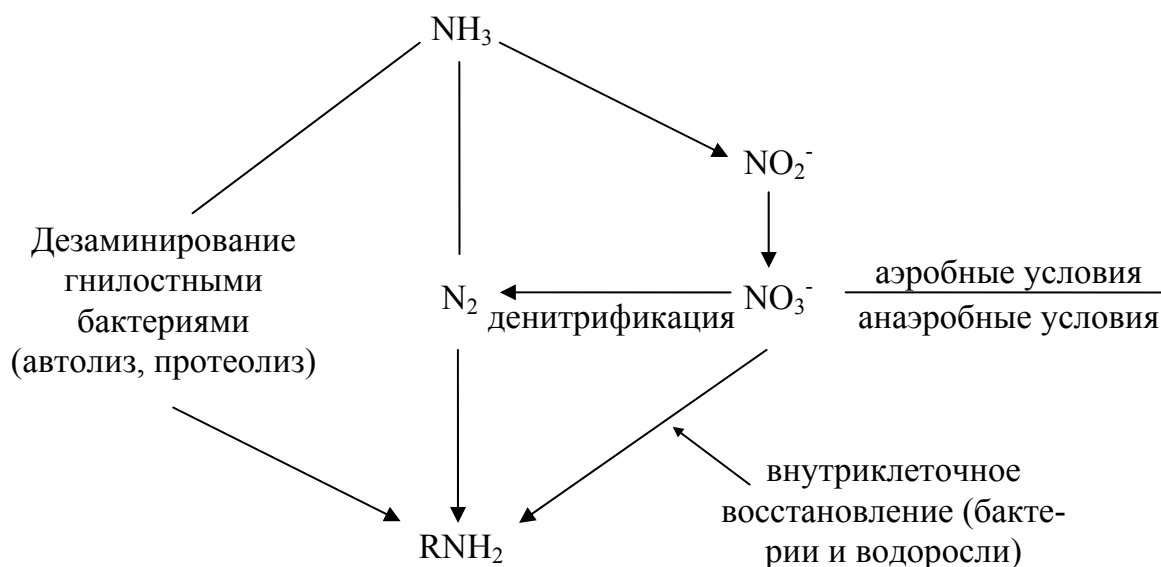


Рис. 8.1. Превращение форм азота в водоеме
(по М.М. Телитченко и К.А. Кокину)

Аммиак накапливается в воде в процессе дезаминирования в результате протеолиза белков растительного и животного происхождения, осуществляемого гетеротрофными (аммонифицирующими) бактериями в аэробных и анаэробных условиях и вследствие автолиза клеток. Затем аммиак окисляется микроорганизмами до нитратов - основы питания растений. Этот процесс называется нитрификацией. Микроорганизмы нитрификаторы были открыты Виноградским в 1880 году.

Процесс нитрификации протекает в две фазы в аэробных условиях и осуществляется двумя группами бактерий.

Первая (*p.Nitrosomonas*) характеризуется способностью окислять аммиак до нитритов:



Вторая (*p.Nitrobacter*):

$\text{HNO}_2 + \text{O}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + [\text{CH}_2\text{O}]$ - органическое вещество до нитратов. Энергия, выделенная при окислении аммиака и нитритов, используется нитрификаторами для ассимиляции углекислого газа и других процессов жизнедеятельности. Таким образом гнилостные бактерии и нитрификаторы осуществляют процесс самоочищения водоема.

Все микроорганизмы, накапливающие азот, способствуют евтрофикации водоема, что бывает нежелательно для водопользователей. Евтрофикация - это повышение биопродуктивности водоема в результате накопления в воде биогенных веществ под воздействием природных и, главным

образом, антропогенных факторов. В результате усиленного развития в водном объекте растений и микроорганизмов и затем их гибели ухудшаются физико-химические свойства воды: уменьшается ее прозрачность, вода приобретает зеленый или желто-бурый цвет, появляется неприятный вкус и запах, повышаются значения рН, в осадок выпадает карбонат кальция и гидроксид магния, наблюдается дефицит кислорода и возникают заморные явления.

Восстановление нитратов в анаэробных условиях осуществляет в водоеме весьма неоднородная в физиологическом отношении группа микроорганизмов денитрификаторов. Однако общим для них является способность использования в анаэробных условиях нитрат-иона в качестве конечного акцептора электронов при окислении разных органических субстратов и молекулярного водорода:



В процессе денитрификации нитраты восстанавливаются до аммиака или молекулярного азота. В водоемах, предназначенных для водопользования, это не страшно, в рыбохозяйственных - нежелательно, так как это обедняет их связанным азотом, доступным для растений и микроорганизмов. Процессу денитрификации препятствует наличие растворенного кислорода. По наличию в водоеме азота в той или иной форме можно судить о степени органического загрязнения вод и об интенсивности их самоочищения. Присутствие в воде ионов аммония и нитритов часто является признаком недавнего загрязнения, а нитрат ионов - признаком более раннего загрязнения воды.

В отличие от азота круговорот фосфора является односторонней системой с движением из литосферы в гидросферу, а в ней - в осадки. Но при увеличении сброса фосфорсодержащих отходов воды становятся насыщенными по фосфатам и последствия этого явления до сих пор неясны из-за сложности определения скорости гидролиза конденсированных полифосфатов.

Существенную роль в развитии эвтрофикации водоемов играет сельское хозяйство. Смываемые с почвы и поступающие в водоемы и подземные воды минеральные удобрения и отходы животноводства нарушают природное равновесие существующих экосистем, приводят к бурному росту водорослей, что вызывает зарастание каналов, рек, озер, водохранилищ, особенно слабопроточных, приводит к гибели водоемов, превращая их в болото.

Большой вред приносят смываемые с полей, орошаемых массивов, лесных почв пестициды, которые не поддаются биологическому распаду и сохраняются на протяжении многих лет в пресной и морской воде. Они вы-

зывают гибель обитателей водоемов на ранних стадиях развития, различные мутации и вырождение особей. Особенно опасны хлороорганические пестициды, обладающие наибольшей способностью накапливаться в организме гидробионтов, что может приводить к летальному исходу. Большинство фосфоорганических пестицидов накапливаются в воде и рыбе в незначительных количествах. Разложение пестицидов под действием микроорганизмов в донных отложениях происходит наиболее быстро в тех случаях, когда образуются гидрофильные метаболиты.

Сточные воды металлургических, химических, машиностроительных и других предприятий загрязняют водоемы солями тяжелых металлов, травильными растворами, железом, цинком и другими неорганическими веществами, многие из которых являются сильнейшими ядами. Тяжелые металлы (Pb, Hg, Zn, Cu, Cd, Ni, Co, Sn, Cr) и другие токсичные вещества прогрессивно накапливаются в пищевых цепях, конечным звеном которых является человек. Высокотоксичны - кадмий и цинк, содержащиеся в сбросных водах предприятий, занимающихся гальванизацией, а также заводов по выплавке цветных металлов, где эти металлы сбрасываются вместе со свинцом и медью. Внушают опасения такие элементы, как селен, мышьяк, сурьма, ртуть и висмут. Металлическая ртуть малотоксична, в то время как метиловая ртуть - сильнейший яд. Всемирно печальную известность приобрело отравление японцев, питавшихся рыбой из залива Минамата, в который химический комбинат долгие годы сбрасывал отходы, содержавшие метиловую ртуть. Развившаяся у них болезнь, названная «минамата», привела к заболеванию около 300 человек, из которых 59 умерло.

В организм водных животных металлы попадают в основном с пищей. Для водных растений - через поверхность, путем непосредственного проникновения в ткани. Токсичность металлов зависит от концентрации, продолжительности действия, температуры, насыщенности воды кислородом и других факторов. Особенности токсического действия металлов заключаются в их универсальном влиянии на живые организмы как общеплазматических ядов и способности к образованию комплексов с компонентами клеток, белков, аминокислот и других радикалов. Действие тяжелых металлов обусловлено денатурирующим эффектом на ткани, клетки, белки, заключающимся в нарушении структуры коллоидных систем, осаждении белков, в связывании и блокировании активных центров ферментов. В результате отравления тяжелыми металлами нарушается проницаемость оболочек клеток крови. Это доказано на примере действия свинца, при отравлении которым эритроциты становятся проницаемы для калия. Образующиеся при попадании в организм трудно растворимые гидроксиды, фосфаты, альбуминаты или стойкие комплексы с тяжелыми металлами плохо всасываются из желудочно-кишечного тракта и способны откладываться в органах и тканях, избирательно

органах и тканях, избирательно накапливаясь в них. Например, в почках отмечено высокое содержание ртути, в эритроцитах - свинца, хрома, мышьяка и селена. В ионизированном состоянии металлы преимущественно депонируются в костной ткани (кадмий вызывает искривление и деформацию костей, сопровождающиеся сильными болями).

Большую опасность представляют загрязнения вод радиоактивными веществами. В результате сбрасывания радиоактивных отходов повысилась радиоактивность Ирландского моря и прилегающего района Атлантического океана, Тихоокеанского побережья США и других районов океана.

Особым видом загрязнения водоемов является «тепловое» загрязнение, вызываемое сбросом в них подогретой воды, используемой для охлаждения турбин ТЭЦ и других целей. Немаловажную проблему создало сбрасывание в водоемы нагретых производственных вод с температурой 35-37° С. Вследствие этого температура у мест сброса на большой площади повышается на несколько градусов, что приводит к гибели растительного и животного мира.

Серьезную угрозу для гидросферы таит в себе все возрастающее загрязнение Мирового океана нефтью. По имеющимся данным, в Мировой океан попадает около 1% транспортируемой нефти. Нефть и нефтепродукты попадают в моря и океаны с балластными и промывными водами судов, во время катастроф с танкерами, при авариях на морских нефтяных промыслах. Источники загрязнения нефтью мировых водоемов представлены в табл. 8.2.

Таблица 8.2

**Источники загрязнения нефтью мировых водоемов
на начало восьмидесятых годов. Общее количество 2 - 5 млн. тонн в год
(по данным Ревелль Н., Ревелль Ч., 1995)**

Источник загрязнения	В % от общего количества
Речной сток	41
Перевозка морем (аварии и нормальные рабочие операции)	20
Естественные излияния нефти со дна океана	15
Сточные воды	12
Добыча нефти на море	5
Выпадение с атмосферными осадками	4
Сток из городских районов	3
Нефтеперегонные излияния нефти со дна океана	< 1

Каждая тонна нефти покрывает тонкой пленкой примерно 12 квадратных километров водной поверхности и загрязняет до миллиона тонн мор-

ской воды. Нефтяная пленка вызывает гибель оплодотворенной икры, нарушает процессы фотосинтеза и выделения кислорода фитопланктоном, что нарушает газообмен между атмосферой и гидросферой. Загрязнение нефтью вызывает массовую гибель птиц и морских млекопитающих (каланов, морских котиков и др.). Влияние на экосистемы выражается в изменении видового состава сообщества, снижении численности водных организмов, гибели растительности. Длительность загрязнения нефтью береговой зоны зависит от геологических особенностей строения берега и может сохраняться более 10 лет.

Кроме нефти и вредных веществ, приносимых в Мировой океан загрязненными реками, большое количество их поступает из атмосферы. Ежегодно выпадает до 200 тысяч тонн свинца, 1 миллионов тонн углеводов, 5 тысяч тонн ртути. Около половины пестицидов попадает в океан из атмосферы.

Сильно загрязнены Средиземное море, заливы и моря Японии, многие реки во всех странах мира. В нашей стране до опасного уровня снизилось качество воды в низовьях Волги, Печоры, Оби и ряда других рек. Во многих реках концентрация вредных веществ-загрязнителей достигает предельно допустимых величин, а в каждой седьмой реке их концентрация превышает ПДК в 10 раз и более. В период обработки пестицидами рисовых полей в ряде южных стран концентрация этих ядохимикатов превышает ПДК в сотни раз. Уловы осетровых, сельдевых и других рыб в когда-то самом продуктивном море мира - Азовском - упали в 25 раз. Рыбу из озера Балхаш и некоторых крупных водохранилищ становится опасным употреблять в пищу из-за высокого уровня загрязнения воды. В целом по стране одна треть видов рептилий и амфибий находится на грани исчезновения.

На берегах Балтийского моря расположены девять государств, которые вследствие развитой промышленности оказывают непосредственное влияние на экосистемы Балтийского региона. Уровень загрязненности открытых районов моря нефтепродуктами повысился до 2 ПДК. В толще воды ниже скачка плотности (на глубине 80 м) присутствует сероводород. Со стороны России, Литвы, Латвии и Эстонии в 1989 году в бассейн моря сбрасывалось 3,616 миллионов кубических метров загрязненных сточных вод, с которыми поступало 58,3 тысяч тонн азота, 353 тысячи тонн органических веществ, 375 тонн цинка, 42 тонны свинца, 167 тонн соединений меди и т.д.

Среди наиболее активных загрязнителей моря - объекты жилищно-коммунального хозяйства. В промышленной сфере особое внимание требует природоохранная деятельность предприятий целлюлозно-бумажной промышленности. Всего таких предприятий в регионе насчитывается 14.

Их удельный вес в общей нагрузке загрязнений, например по органическим соединениям, составляет более 20%.

К наиболее «неблагополучным» районам по химическим показателям и напряженному кислородному режиму относятся Невская губа (марганец, медь, хлороорганические пестициды - ХОП), акватории портов (ХОП, фенолы, тяжелые металлы, дефицит кислорода), устьевые районы рек Лиелупе и Преголи (фенолы, дефицит кислорода) и Куршский залив (фенолы). В Вислинском и Куршском заливах среднегодовые концентрации нефтяных углеводородов составляли 1-2 ПДК, а фенолов - 3-7 ПДК. До 220-250 тысяч тонн в год сократились уловы в Балтийском море. В справке об экологической обстановке в городе Калининграде (по данным ЕКАТ, 1996) отмечается ухудшение экологической ситуации водных объектов города. Основной водный объект города река Преголя является главным источником питьевой воды. Высокий уровень поверхностного загрязнения реки происходит за счет легкоокисляемой органики хозяйственно-бытовых и фекальных стоков. Дно реки покрыто многометровым слоем мертвых отложений. Содержание органических загрязнений, особенно в летний период, превышает ПДК. Содержание растворенного кислорода в черте города часто находится в критических пределах. В реку попадают соли тяжелых металлов с промышленных предприятий. Состояние мелких водоемов (озера, речки, ручьи) в городе крайне неудовлетворительно, они практически превратились в сточные канавы, через которые в реку Преголю сбрасываются необеззараженные сточные воды. Вода в водоемах мутная, темного цвета, со специфическим запахом. В периоды производимых западных ветром нагонных явлений качество воды, поступающей из Преголи для водопроводной очистки, не отвечает требованиям ГОСТа.

Загрязнение водных систем представляет большую опасность, чем загрязнение атмосферы, так как процессы самоочищения в водной среде протекают медленнее, чем в воздухе. Кроме того, источники загрязнения водной среды более разнообразны и процессы, протекающие в ней, более чувствительны, чем те, которые протекают в атмосфере.

Для уменьшения степени загрязнения природных вод сточными водами в соответствии с «Правилами охраны поверхностных вод от загрязнений» качество воды водоема после сброса в него сточных вод должно соответствовать определенным требованиям. Количество растворенного в воде кислорода - не менее 4 мг/л. БПК_{полн.} при 20°C - не выше 3 мг/л. Содержание взвешенных веществ не должно увеличиваться более чем на 0,25 и на 0,75 мг/л для водоемов рыбохозяйственного и хозяйственно-бытового водопользования соответственно. Минеральный осадок - не более 1000 мг/л, в том числе хлориды - 350 мг/л, сульфаты - 500 мг/л. Запахи и привкусы должны отсутствовать. Кислотность воды (рН) - в диапазоне от 6,5 до 8,5.

На поверхности воды не должно быть плавающих примесей, пленок, пятен масел, нефтепродуктов. В воде не должны содержаться ядовитые вещества в концентрациях, оказывающих вредное воздействие на людей и животных. Категорически запрещается сбрасывать в водоемы радиоактивные сточные воды. Выполнение этих требований обязательно для проектировщиков, строителей и эксплуатационников. Правила ориентируют на преимущественное сокращение объемов сточных вод с вредными примесями путем внедрения прогрессивных технологий и водооборотных циклов.

9. ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЛИТОСФЕРЫ

Литосфера - верхняя твердая оболочка Земли, постепенно с глубиной переходящая в сферы с меньшей площадью вещества. Включает земную кору и верхнюю мантию Земли. Мощность литосферы 50 - 200 км, в том числе земной коры - до 50 -75 км на континентах и 5 - 10 км на дне океана. Верхние слои литосферы (до 2 - 3 км, по некоторым данным, - до 8,5 км) называются литобиосферой.

Химический состав земной коры представлен в табл. 9.1.

Таблица 9.1

Химический состав земной коры на глубинах 10 - 20 км

Элемент	Массовая доля, %
Кислород	49,13
Магний	2,35
Железо	4,20
Углерод	0,35
Калий	2,35
Алюминий	26,00
Титан	0,61
Натрий	2,40
Кремний	26,00
Водород	1,00
Кальций	3,25
Хлор	0,20

Природные химические соединения элементов земной коры называются минералами. Из них состоят многочисленные типы горных пород. Основными группами горных пород являются магматические, осадочные и метаморфические.

Человек практически не воздействует на литосферу, хотя верхние горизонты земной коры подвергаются сильной трансформации в результате эксплуатации месторождений полезных ископаемых.

Природные ресурсы - это тела и силы природы, которые используются человеком для поддержания своего существования. К ним относятся солнечный свет, вода, воздух, почва, растения, животные, полезные ископаемые и все остальное, что не создано человеком, но без чего он не может существовать ни как живое существо, ни как производитель.

Природные ресурсы классифицируют в соответствии со следующими признаками:

- по их использованию - на производственные (сельскохозяйственные и промышленные), здравоохранительные (рекреационные), эстетические, научные и др.;
- по принадлежности к тем или иным компонентам природы - на земельные, водные, минеральные, животного или растительного мира и др.;
- по заменимости - на заменимые (например, топливно-минеральные энергетические ресурсы можно заменить ветровой, солнечной энергией) и незаменимые (кислород воздуха для дыхания или пресную воду для питья заменить нечем);
- по исчерпаемости - на исчерпаемые и неисчерпаемые.

Приведенные выше признаки позволяют представить несколько классификаций природных ресурсов, каждая из которых имеет свои достоинства и недостатки. Большой интерес для науки и практики представляет деление природных ресурсов по признаку исчерпаемости.

Неисчерпаемые (неистощимые) ресурсы - количественно неиссякаемая часть природных ресурсов (солнечная энергия, морские приливы, текущая вода, атмосфера, хотя при значительных загрязнениях она может переходить в категорию исчерпаемых).

Исчерпаемые - ресурсы, количество которых неуклонно уменьшается по мере их добычи или изъятия из природной среды. Они в свою очередь делятся на возобновимые (растительность, животный мир, вода, воздух, почва) и невозобновимые (минеральные). Они могут быть истощены как потому, что не восполняются в результате природных процессов (медь, железо, алюминий и др.), так и потому, что их запасы восполняются медленнее, чем происходит их потребление (нефть, уголь, горючие сланцы). Поэтому в будущем человечеству потребуются поиск средств и методов более эффективного использования невозобновимых ресурсов, в том числе методов переработки вторичного сырья. В настоящее время используются почти все элементы периодической системы Д.И.Менделеева.

Степень применения и переработки многочисленных видов минерального сырья определяет прогресс и благосостояние общества. Основными

сырьевыми ресурсами служат металлы, вода, минеральное и органическое сырье. Темпы эксплуатации земных недр ускоряются из года в год. За последние 100 лет ежегодное потребление угля, железа, марганца и никеля увеличилось в 50-60 раз, вольфрама, алюминия, молибдена и калия в 200 - 1000 раз.

В последние годы возросла добыча энергетических ресурсов - нефти, природного газа. Так, в 1991 году в мире было добыто 3340 млн. тонн нефти, из них почти 40% приходится на США, Саудовскую Аравию и Россию. Природного газа добыто 2115 млрд. м³, из них на Россию приходится 38%, на США - около 24%. Возросла в мире добыча золота и алмазов.

Современная эпоха характеризуется все возрастающим потреблением минерально-сырьевых ресурсов. Поэтому возникает проблема более рационального использования минеральных ресурсов, которую можно решить следующими методами:

- создание новых высокоэффективных способов геологической разведки полезных ископаемых, ресурсосберегающих методов добычи;
- комплексное использование минерального сырья;
- сокращение потерь сырья на всех этапах освоения и использования запасов недр, особенно на стадиях обогащения и переработки сырья;
- создание новых веществ, органический синтез минерального сырья.

Кроме того, важная роль в рациональном использовании природных ресурсов принадлежит ресурсосберегающим технологиям, позволяющим обеспечить прежде всего энергетическую эффективность - соотношение между затрачиваемой энергией и полезным продуктом, получаемым при этих затратах. Как отмечает Т. Миллер (1993), использовать высококачественную энергию, извлекаемую из ядерного топлива, в низкокачественную для обогрева жилищ - «это все равно, что резать масло циркулярной пилой или бить мух кузнечным молотом». Поэтому основным принципом использования энергии должно быть соответствие качества энергии поставленным задачам. Для обогрева жилищ можно использовать солнечную энергию, энергию термальных источников, ветра, что уже применяется в некоторых странах. На рис. 9.1 (см. на с. 90) показаны модели двух типов общества: общество одноразового потребления, создающее отходы, и природосберегающее общество.

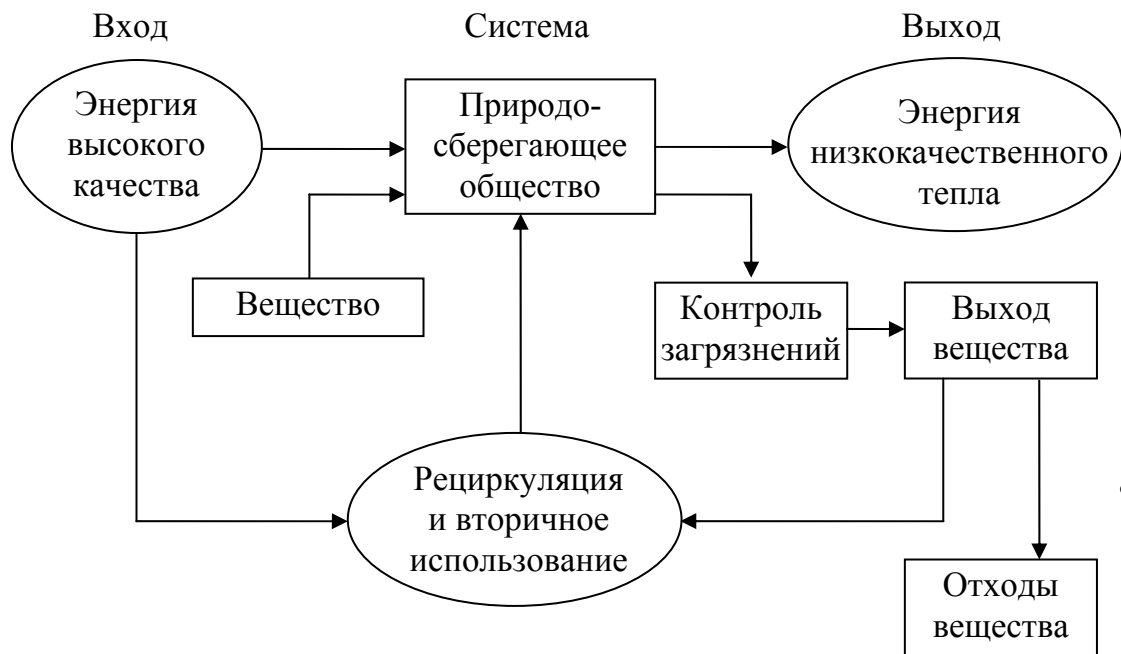
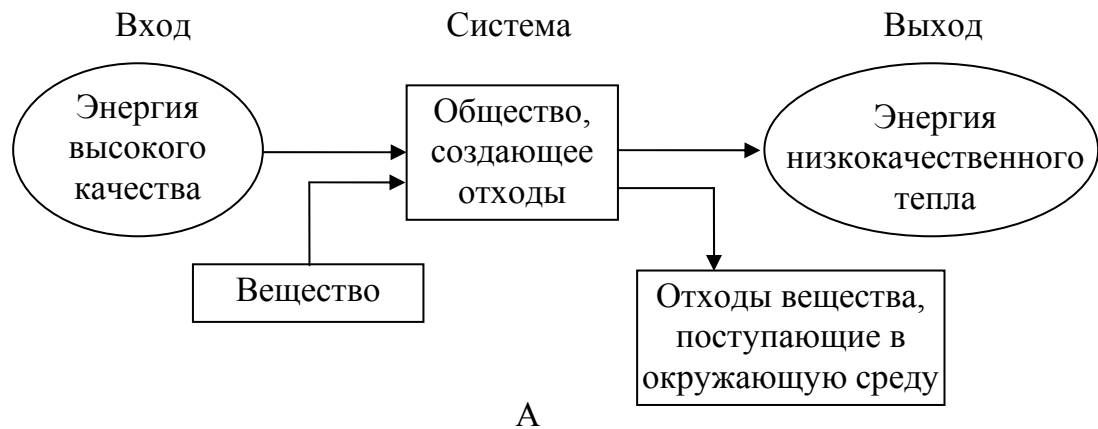
Второй тип общества - это общество будущего, в основе которого лежит разумное использование энергии и рециркуляции вещества, вторичное использование невозобновимых ресурсов, а также (что особенно важно) не должно происходить превышение порога экологической устойчивости окружающей среды. Например, значительно проще и дешевле предотвратить попадание загрязняющих веществ в природную среду, чем пытаться очистить ее от этого загрязнения. Отходы производства, быта, транспорта и

т.д. могут реально и потенциально использоваться как продукты в других отраслях народного хозяйства или в ходе регенерации.

Вредные отходы должны подвергаться нейтрализации, а неиспользуемые считаются отбросами. Основные виды отходов делятся на **бытовые, отходы производства и производственного потребления**.

1. Бытовые (коммунальные) твердые (в том числе твердая составляющая сточных вод - их осадок) отбросы, не утилизированные в быту, образующиеся в результате амортизации предметов быта и самой жизни людей (включая бани, прачечные, столовые, больницы и пр.). Для уничтожения бытовых отходов сооружают мощные мусоросжигательные установки или заводы, которые дают электроэнергию или пар, идущие на обогрев предприятий и жилья.

2. Отходы производства (промышленные) - остатки сырья, материалов, полуфабрикатов, образовавшиеся при производстве продукции. Они могут быть безвозвратными (улетучивание, угар, усушка) и возвратными, подлежащими переработке. По данным зарубежных источников, в странах ЕЭС 60% бытовых отходов подвергается захоронению, 33% сжигается и 7% компостируется, Что же касается промышленных и сельскохозяйственных отходов, то свыше 60 и 95% соответственно подвергаются интенсивной переработке.



Б

Рис. 9.1. Модели общества одноразового потребления, создающего отходы (А), и природосберегающего общества (Б)

3. Отходы производственного потребления - непригодные для дальнейшего использования машины, механизмы, инструменты и др. Они могут быть сельскохозяйственными, строительными, производственными, радиоактивными. Последние весьма опасны и нуждаются в тщательном захоронении или дезактивации.

В последние годы увеличилось количество опасных (токсичных) отходов, способных вызывать отравления или иные поражения живых существ. Это прежде всего не использованные различные ядохимикаты в сельском хозяйстве, отходы промышленных производств, содержащие канцерогенные и мутагенные вещества. В России к опасным отходам относят 10% от массы твердых бытовых отходов, в США - 41%, в Великобритании - 3%, в Японии - 0,3%.

На территории многих стран имеются так называемые «ловушки», то есть давно забытые захоронения опасных отходов, на которых со временем построили жилые дома и другие объекты, дающие о себе знать появлением странных заболеваний местного населения. К таким «ловушкам» можно отнести и места проведения ядерных испытаний в мирных целях. Существующие проекты (отчасти реализованные) захоронения, а также подземные ядерные испытания могут инициировать так называемые «наведенные» землетрясения.

Наибольшей трансформации подвергается самый верхний, поверхностный горизонт литосферы в пределах суши. Суша занимает 29,2% поверхности земного шара и включает земли различной категории, из которых важнейшее значение имеет плодородная почва.

Почва - это поверхностный слой земной коры, который образуется и развивается в результате взаимодействия растительности, животных, микроорганизмов, горных пород и является самостоятельным природным образованием. Важнейшим свойством почвы является плодородие - способность обеспечивать рост и развитие растений. Почва является гигантской экологической системой, оказывающей, наряду с Мировым океаном, решающее влияние на всю биосферу. Она активно участвует в круговороте

веществ и энергии в природе, поддерживает газовый состав атмосферы Земли. Посредством почвы - важнейшего компонента биоценозов - осуществляются экологические связи живых организмов с литосферой, гидросферой и атмосферой.

Основателем научного почвоведения является выдающийся русский ученый В.В. Докучаев (1846 - 1903), который раскрыл сущность почвообразовательного процесса. К факторам почвообразования относятся материнские (почвообразующие) породы, растительные и животные организмы, климат, рельеф, время, вода (почвенная и грунтовая) и хозяйственная деятельность человека. Развитие почвы неразрывно связано с материнской породой (гранит, известняк, песок, лёссовидные суглинки и др.). Образование рыхлой почвенной массы связано как с процессами химического выветривания, так и с биологическими - образованием специфических органических веществ (гумуса или перегноя) под воздействием растений.

В состав почвы входят четыре важных структурных компонента: минеральная основа (обычно 50 - 60% общего состава почвы), органическое вещество (до 10%), воздух (15 - 25%) и вода (25 - 35%). Структура почвы определяется относительным содержанием в ней песка, ила и глины. Химизм почв частично определяется минеральным скелетом, частично - органическим веществом. Большая часть минеральных компонентов представлена в почве кристаллическими структурами. Преобладающими почвенными минералами являются силикаты.

Большую роль в удержании воды и питательных веществ играет особенно многочисленная и важная группа глинистых минералов, большинство из которых образуют в воде коллоидную суспензию. Каждый кристалл глинистого минерала содержит слои силиката, объединенные со слоями гидроксида алюминия, обладающими постоянным отрицательным зарядом, который нейтрализуется катионами, адсорбированными из почвенного раствора. Благодаря этому катионы не выщелачиваются из почвы и могут обмениваться на другие катионы из почвенного раствора и растительных тканей. Эта катионообменная способность служит одним из важных индикаторов плодородия почвы.

Органическое вещество почвы образуется при разложении мертвых организмов, их частей, экскретов и фекалий. Конечным продуктом разложения является гумус, находящийся в коллоидном состоянии, подобно глине, и обладающий большой поверхностью частиц с высокой катионообменной способностью. Одновременно с образованием гумуса жизненно важные элементы переходят из органических соединений в неорганические, например азот в ионы аммония, фосфор в ортофосфат-ионы, сера в сульфат-ионы. Этот процесс называется минерализацией. Углерод высвобождается в виде CO_2 в процессе дыхания.

Почвенный воздух, так же как почвенная вода, находится в порах между частицами почвы. Порозность (объем пор) возрастает в ряду от глин к суглинкам и пескам. Между почвой и атмосферой происходит свободный газообмен, и в результате этого воздух обеих сред имеет сходный состав, но в воздухе почвы из-за дыхания населяющих ее организмов несколько меньше кислорода и больше диоксида углерода.

Почвенные частицы удерживают вокруг себя некоторое количество воды, которая подразделяется на три типа:

- гравитационная вода, способная свободно просачиваться вниз сквозь почву, что ведет к выщелачиванию, то есть вымыванию из почвы различных минеральных веществ;

- гигроскопическая вода, адсорбирующаяся вокруг отдельных коллоидных частиц за счет водородных связей и являющаяся наименее доступной для корней растений. Наибольшее содержание ее в глинистых почвах;

- капиллярная вода, удерживаемая вокруг почвенных частиц силами поверхностного натяжения и способная подниматься по узким порам и каналам от уровня грунтовых вод и являющаяся основным источником воды для растений (в отличие от гигроскопической она легко испаряется).

Почвы по внешним признакам резко отличаются от горных пород, вследствие протекающих в них физико-химических процессов. Они включают такие показатели, как цвет (черноземы, буроземы, серые лесные, каштановые и др.), структура (зернистая, комковатая, столбчатая и пр.), новообразования (в степях - карбонаты кальция, в полупустынях - скопление гипса). Толщина почвенного слоя в умеренных районах на равнинах не превышает 1,5 - 2,0 м, в горных - менее метра.

В почвенном профиле, где преобладают движения почвенных растворов сверху вниз, чаще всего выделяют три главных горизонта:

- перегнойно-аккумулятивный (гумусовый) горизонт;
- элювиальный, или горизонт вымывания, характеризующийся преимущественно выносом веществ;

- иллювиальный горизонт, куда из вышележащих горизонтов вымываются вещества (легкорастворимые соли, карбонаты, коллоиды, гипс и др.).

Ниже располагается материнская (почвообразующая) порода. Типы почв характеризуются определенным строением почвенного профиля, однотипным направлением почвообразования, интенсивностью процесса почвообразования, свойств и гранулометрического состава. На территории России выделено около 100 типов почв. Среди них можно выделить несколько основных типов:

- *арктические и тундровые почвы*, мощность покрова которых составляет не более 40 см. Эти почвы характеризуются переувлажнением и развитием анаэробных микробиологических процессов, распространены на

северных окраинах Евразии и Северной Америки, островах Северного Ледовитого океана;

- *подзолистые почвы*, в формировании их преобладающее значение имеет подзолообразовательный процесс в условиях умеренного влажного климата под хвойными лесами Евразии и Северной Америки;

- *черноземы* распространены в пределах лесостепной и степной зон Евразии, формируются в условиях засушливого климата и нарастающей континентальности, характеризуются большим количеством гумуса ($> 10\%$) и являются наиболее плодородным типом почв;

- *каштановые почвы* характеризуются незначительным содержанием гумуса ($< 4\%$), формируются в засушливых и экстраконтинентальных условиях сухих степей, широко используются в земледелии, так как обладают плодородием и содержат достаточное количество элементов питания;

- *серо-бурые почвы* и *сероземы* типичны для равнинных внутриконтинентальных пустынь умеренного пояса, субтропических пустынь умеренного пояса, субтропических пустынь Азии и Северной Америки, развиваются в условиях сухого континентального климата и отличаются высокой засоленностью и малым содержанием гумуса (до 1,0 - 1,5%), низким плодородием и пригодны к земледелию только в условиях орошения;

- *красноземы* и *желтоземы* формируются в условиях субтропического климата под влажными субтропическими лесами, распространены в Юго-Восточной Азии, на побережье Черного и Каспийского морей, этот тип почвы при сельскохозяйственном использовании требует внесения минеральных удобрений и защиты почвы от эрозии;

- *гидроморфные почвы* формируются под воздействием атмосферной влаги поверхностных и грунтовых вод, распространены в лесной, степной и пустынной зонах. К ним относятся болотистые и засоленные почвы.

Основными химическими и физическими свойствами, характеризующими плодородие почв являются:

- содержание и состав гумуса, его запасы, мощность гумусового слоя;
- содержание доступных элементов питания;
- показатели физических свойств почвы - плотность, агрегированность, полевая влагемкость, водопроницаемость, аэрация;

- морфологическое строение профиля почв - мощность пахотного горизонта и в целом гумусового профиля;

- физико-химические свойства почв - реакция почвы, емкость поглощения, состав обменных катионов, степень насыщенности основаниями, уровень токсических веществ - подвижных форм алюминия и марганца, показатели солевого режима. Химическое загрязнение почв приводит к деградации почвенно-растительного покрова и снижению почвенного плодородия.

Почвенный раствор - это раствор химических веществ в воде, находящийся в равновесии с твердой и газообразной фазами почвы и заполняющий ее поровое пространство. Его можно рассматривать как гомогенную жидкую фазу, имеющую переменный состав. Состав почвенного раствора зависит от его взаимодействия с твердыми фазами в результате процессов осаждения-растворения, сорбции-десорбции, ионного обмена, комплексообразования, растворения газов почвенного воздуха, разложения животных и растительных остатков.

Количественными характеристиками состава и свойств почвенного раствора служат ионная сила, минерализованность, электропроводность, окислительно-восстановительный потенциал, титруемая кислотность (щелочность), активности и концентрации ионов, рН. Химические элементы могут находиться в составе почвенного раствора в форме свободных ионов, аквакомплексов, гидроксокомплексов, комплексов с органическими и неорганическими лигандами, в виде ионных пар и других ассоциатов. Почвенные растворы разных типов почв имеют карбонатный, гидрокарбонатный, сульфатный или хлоридный анионный состав с преобладанием среди катионов Са, Mg, К, Na. В зависимости от степени минерализованности, которую находят как сумму сухих солей после выпаривания почвенного раствора (в мг/л), почвы классифицируют на пресные, солоноватые и соленые (табл. 9.2).

Таблица 9.2

**Классификация природных вод (почвенных растворов)
в зависимости от их минерализованности**

По О.А.Алекину		По ГОСТ СТСЗВ 5184-85 «Качество вод. Термины и определения»	
Минерализованность, %	Класс вод	Минерализованность, %	Класс вод
1	Пресные	1	Пресные
1 - 25	Солоноватые	1 - 10	Солоноватые
25 - 50	Соленые	10 - 25	Соленые

Важной характеристикой почвенного раствора является актуальная кислотность, которая характеризуется двумя показателями: активностью ионов H^+ (степень кислотности) и содержанием кислотных компонентов (количество кислотности). На величину рН почвенного раствора влияют свободные органические кислоты: винная, муравьиная, масляная, коричная, уксусная, фульвокислоты и другие. Из минеральных кислот большое значение имеет угольная кислота, на количество которой влияет растворение в почвенном растворе CO_2 .

Только за счет CO_2 pH раствора может снижаться до 4 - 5,6. По уровню актуальной кислотности почвы классифицируются на:

сильнокислые	pH=3-4;	слабощелочные	pH=7-8;
кислые	pH=4-5;	щелочные	pH=8-9;
слабокислые	pH=5-6;	сильнощелочные	pH=9-11.
нейтральные	pH=7;		

Избыточная кислотность токсична для многих растений. Уменьшение pH почвенного раствора вызывает увеличение подвижности ионов алюминия, марганца, железа, меди и цинка, что обуславливает снижение активности ферментов и ухудшение свойств протоплазмы растений и ведет к повреждению корневой системы растений.

Ионообменные свойства почвы связаны с процессом эквивалентного обмена находящихся в почвенном поглощающем комплексе катионов и анионов взаимодействующего с твердыми фазами почвы раствора. Основная часть обменных анионов находится в почвах на поверхности гидроксидов железа и алюминия, которые в условиях кислой реакции имеют положительный заряд. В обменной форме в почве могут присутствовать анионы Cl^- , NO_3^- , SeO_4^- , MoO_4^{2-} , HMoO_4^- . Обменные фосфат-, арсенат- и сульфат-ионы могут содержаться в почвах в небольших количествах, так как эти анионы прочно поглощаются некоторыми компонентами твердых фаз почвы и не вытесняются в раствор при воздействии других анионов. Поглощение анионов почвами в неблагоприятных условиях может приводить к накоплению ряда токсичных веществ. Обменные катионы находятся на обменных позициях глинистых минералов и органического вещества, их состав зависит от типа почв. В тундровых, подзолистых, бурых лесных почвах, красноземах и желтоземах среди этих катионов преобладают ионы Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ и H^+ . В черноземах, каштановых почвах и сероземах обменные процессы представлены преимущественно ионами Ca^{2+} и Mg^{2+} , а в засоленных почвах - также ионами Na^+ . Во всех почвах среди обменных катионов всегда есть небольшое количество ионов K^+ . Некоторые тяжелые металлы (Zn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} и др.) могут присутствовать в почвах в качестве обменных катионов.

Для улучшения почвы в целях сельскохозяйственного производства проводят систему мероприятий, называемую мелиорацией. К мелиорации относятся: осушение, орошение, окультуривание пустошей, заброшенных земель и болот. В результате проведения мелиорации потеряно особенно много водно-болотных угодий, что способствовало процессу вымирания видов. Проведение мероприятий по коренной мелиорации часто приводит к столкновению интересов сельского хозяйства и охраны природы. Решение о проведении мелиорации должно приниматься лишь после составления комплексного экологического обоснования и сравнения краткосроч-

ных выгод с долгосрочными народнохозяйственными затратами и экологическим ущербом. Мелиорации сопутствует так называемое вторичное засоление почв, происходящее вследствие искусственного изменения водно-солевого режима, чаще всего при неправильном орошении, реже - при неумеренном выпасе на лугах, при неправильном регулировании паводков, неправильном осушении территории и т.д. Засоление - это накопление в почвах легкорастворимых солей. В естественных условиях оно происходит за счет выпадения солей из засоленных грунтовых вод или в связи с эоловым привносом солей из морей, океанов и с территорий, где широко распространены соленые озера. На орошаемых массивах существенным источником солей могут быть оросительные воды и выпадение солей в почвенной толще из минерализованных грунтовых вод, уровень которых при орошении часто поднимается. При недостаточном дренаже вторичное засоление может иметь катастрофические последствия, так как обширные массивы земель становятся непригодными для земледелия из-за большого накопления солей в почвах, сопровождающегося загрязнением почв тяжелыми металлами, пестицидами, гербицидами, нитратами, соединениями бора.

Пестицидами являются химические вещества, применяемые для уничтожения тех или иных вредных организмов. В зависимости от направления использования они подразделяются на несколько групп.

1. Гербициды (диурон, симазин, атразин, монурон и др.), использующиеся для борьбы с сорными растениями.

2. Альгициды (сульфат меди и его комплексы с алканоаминами, акролеин и его производные) - для борьбы с водорослями и другой водной растительностью.

3. Арборициды (каяфенон, кусагард, фанерон, ТХАН, трисбен, лонтрел и др.) - для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности.

4. Фунгициды (цинеб, каптан, фталан, додин, хлорталонил, беномил, карбоксин) - для борьбы с грибковыми болезнями растений.

5. Бактерициды (соли меди, стрептомицин, бронопол, 2-трихлорметил-6-хлорпиридин и др.) - для борьбы с бактериями и бактериальными болезнями.

6. Инсектициды (ДДТ, линдан, дильрин, альдрин, хлорофос, дифос, карбофос и др.) - для борьбы с вредными насекомыми.

7. Акарициды (бромпропилат, дикофол, динобутон, ДНОК, тетрадифон) - для борьбы с клещами.

8. Зооциды (родентициды, ратициды, авициды, ихтиоциды) - для борьбы с вредными позвоночными - грызунами (мыши и крысы), птицами и сорной рыбой.

9. Лимакиды (метальдегид, метиокарб, трифенморф, никлосамид) - для борьбы с моллюсками.

10. Нематоциды (ДД, ДДБ, трапекс, карбатион, тиазон) - для борьбы с круглыми червями.

11. Афициды - для борьбы с тлями.

К пестицидам относятся также химические средства стимулирования и торможения роста растений, препараты для удаления листьев (дефолианты) и подсушивания растений (десиканты).

Собственно пестициды (действующие начала) - природные или чаще всего синтетические вещества, применяющиеся не в чистом виде, а в виде различных комбинаций с разбавителями и ПАВ. Известно несколько тысяч действующих веществ, постоянно используется около 500. Ассортимент их постоянно обновляется, что связано с необходимостью создания более эффективных и безопасных для людей и окружающей среды пестицидов, а также развитием у насекомых, клещей, грибов и бактерий резистентности при длительном применении одних и тех же пестицидов.

Основными характеристиками пестицидов являются активность по отношению к целевым организмам, избирательность действия, безопасность для людей и окружающей среды. Активность пестицидов зависит от их способности проникать в организм, передвигаться в нем к месту действия и подавлять жизненно важные процессы. Избирательность зависит от различий в биохимических процессах, ферментов и субстратов у организмов разных видов, а также от применяемых доз. Экологическая безопасность пестицидов связана с их избирательностью и способностью сохраняться какое-то время в среде, не теряя своей биологической активности. Многие пестициды токсичны для людей и теплокровных животных.

Химические соединения, применяемые в качестве пестицидов, относятся к следующим классам: фосфоорганические соединения, хлорпроизводные углеводороды, карбаматы, хлорфенольные кислоты, производные мочевины, амиды карбоновых кислот, нитро- и галогенфенолы, динитроанилины, нитродифениловые эфиры, галогеналифатические и алифатические кислоты, арилоксиалканкарбоновые кислоты, ароматические и гетероциклические кислоты, производные аминокислот, кетоны, пяти- и шестичленные гетероциклические соединения, триазины и др.

Применение пестицидов в сельском хозяйстве способствует повышению его продуктивности и снижению потерь, однако сопряжено с возможностью остаточного попадания пестицидов в продукты питания и экологической опасностью. Например, накопление пестицидов в почве, попадание их в грунтовые и поверхностные воды, нарушение естественных биоценозов, вредное влияние на здоровье людей и фауну.

Наибольшую опасность представляют стойкие пестициды и их метаболиты, способные накапливаться и сохраняться в природной среде до нескольких десятков лет. При определенных условиях из метаболитов пестицидов образуются метаболиты второго порядка, роль, значение и влияние которых на окружающую среду во многих случаях остаются неизвестными. Последствия неумеренного применения пестицидов могут быть самыми неожиданными, а главное, биологически непредсказуемыми. Поэтому за ассортиментом и техникой применения пестицидов установлен жесткий контроль.

Пестициды поражают различные компоненты природных систем: уменьшают биологическую продуктивность фитоценозов, видовое разнообразие животного мира, снижают численность полезных насекомых и птиц, а в конечном итоге представляют опасность и для человека. Подсчитано, что 98% инсектицидов и фунгицидов, 60 - 95% гербицидов не достигают объектов подавления, а попадают в воздух и воду. Зооциды создают в почве безжизненную среду.

Пестициды, содержащие хлор (ДДТ, гексахлоран, диоксин, дибензфуран и др.), отличаются не только высокой токсичностью, но и чрезвычайной биологической активностью и способностью накапливаться в различных звеньях пищевой цепи (табл. 9.3). Даже в ничтожных количествах пестициды подавляют иммунную систему организма, повышая, таким образом, его чувствительность к инфекционным заболеваниям. В более высоких концентрациях эти вещества оказывают мутагенное и канцерогенное действие на организм человека. Поэтому в последнее время наибольшее применение находят пестициды с низкими нормами расхода (5-50 г/га), распространение получают безопасные синтетические феромоны и другие биологические методы защиты.

Таблица 9.3

Биологическое усиление ДДТ (по П. Ревелль, Ч. Ревелль, 1995)

Звено пищевой цепи	Содержание ДДТ, млн ⁻¹
Питающаяся рыбой птица	3 - 76
Крупная рыба	1 - 2
Мелкая рыба	0,2 - 1,2
Планктон	0,04
Вода	0,00005

Мировое производство пестицидов около 5 млн. тонн. Возрастание объемов применения пестицидов объясняется тем, что экологически более безопасные альтернативные методы защиты растений недостаточно разработаны, особенно в области борьбы с сорняками. Все это обуславливает особую актуальность детального и всестороннего изучения и прогнозиро-

вания всевозможных изменений, возникающих в биосфере под влиянием этих веществ. Необходима разработка эффективных мероприятий по предупреждению нежелательных последствий интенсивной химизации, либо по управлению функционированием экосистем в условиях загрязнения.

Для повышения урожайности культурных растений в почву вносят неорганические и органические вещества, называемые удобрениями. В природном биоценозе господствует естественный круговорот веществ: минеральные вещества, забираемые растениями из почвы, после отмирания растений снова возвращаются в нее. Если же в результате отчуждения урожая для собственного потребления или на продажу система нарушается, становится необходимым применение удобрений.

Удобрения подразделяют на минеральные, добытые из недр, или промышленно полученные химические соединения, содержащие основные элементы питания (азот, фосфор, калий) и важные для жизнедеятельности микроэлементы (медь, бор, марганец и др.), а также органические составляющие (перегной, навоз, торф, птичий помет, компосты и др.), способствующие развитию полезной микрофлоры почвы и повышающие ее плодородие.

Однако часто удобрения вносят в количествах, не сбалансированных с потреблением сельскохозяйственными растениями, поэтому они становятся мощными источниками загрязнения почв, сельскохозяйственной продукции, почвенных грунтовых вод, а также естественных водоемов, рек, атмосферы. Применение избыточных минеральных удобрений может иметь следующие негативные последствия:

- изменение свойств почв при длительном внесении удобрений;
- внесение больших количеств азотных удобрений приводит к загрязнению почв, сельскохозяйственной продукции и пресных вод нитратами, а атмосферы - оксидами азота. Все сказанное касается и фосфорных удобрений;
- минеральные удобрения служат источником загрязнения почв тяжелыми металлами. Наиболее загрязнены тяжелыми металлами фосфорные удобрения. Кроме того, фосфорные удобрения являются источником загрязнения другими токсичными элементами - фтором, мышьяком, естественными радионуклеидами (ураном, торием, радием). Существенное количество тяжелых металлов попадает в почвы и с органическими удобрениями (торфом, навозом), за счет высоких доз (по сравнению с минеральными) внесения.

Переудобрение приводит к высоким содержаниям нитратов в питьевой воде и некоторых культурах (корнеплодах и листовых овощах). Сами по себе нитраты относительно нетоксичны. Однако бактерии, обитающие в организме человека, могут превращать их в гораздо более токсичные нит-

риты. Последние способны реагировать в желудке с аминами (например из сыра), образуя весьма канцерогенные нитрозоамины. Вторая опасность повышенных доз нитритов связана с развитием цианоза (грудничковая метгемоглобинемия или синюшность) у грудных и маленьких детей. Предельно допустимые количества (ПДК) нитратов для человека, по рекомендации ВАО, не должны превышать 500 мг N - NO₃⁻ в сутки. Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) допускает содержание нитратов в продуктах до 300 мг на 1 кг сырого вещества.

Таким образом, избыточное вовлечение соединений азота в биосферу весьма опасно. Чтобы снизить негативные последствия, целесообразно использовать совместное внесение органических и минеральных удобрений (при уменьшении нормы минеральных и увеличении доли органических удобрений). Необходимо запрещать внесение удобрений по снегу, с самолетов, сбрасывать отходы животноводства в окружающую среду. Целесообразно разрабатывать формы азотных удобрений с небольшой скоростью растворения.

Для предотвращения загрязнения почв и ландшафтов различными элементами, в результате внесения удобрений, следует применять комплекс агротехнических, агролесомелиоративных и гидротехнических приемов в сочетании с интенсификацией природных механизмов очистки. К таким приемам можно отнести полезащитную агротехнику, минимальную обработку почв, совершенствование ассортимента средств химизации, мало- и микрообъемное внесение удобрений вместе с семенами, оптимизацию сроков и доз внесения. Кроме того, этому будет способствовать создание агролесомелиоративных систем и организация системы химического контроля за составом минеральных удобрений, содержанием тяжелых металлов и токсических соединений.

10. ЭКОЛОГИЧЕСКИЙ МОНИТОРИНГ

Мониторинг (от латинского monitor - предупреждающий, предостерегающий) - комплексная система наблюдений, оценки и прогноза изменения состояния окружающей среды под влиянием антропогенных факторов. Этот термин появился перед проведением Стокгольмской конференции ООН по окружающей среде (июнь, 1972) в дополнение к понятию «контроль». Большой вклад в разработку теории мониторинга внесли И.П. Герасимов, Ю.А. Израэль, В.Д. Федоров и др.

Для разумного управления природопользованием необходимо прежде всего располагать данными о том, какая среда является оптимальной для нормальных условий жизни человека. Исходным понятием в этой работе

служит качество среды, то есть такая совокупность ее параметров, которая всецело удовлетворяет как экологической нише человека, так и научно-техническому прогрессу общества. Для получения своевременной информации об изменениях в экологической системе необходима так называемая «точка отсчета», то есть какое-то определенное значение параметра качества среды, которое Ю.А. Израэль называет фоновым. Параметры такого фонового состояния не являются постоянными, а меняются под влиянием деятельности человека в пределах некоторого критического уровня среды, за пределы которого посторонние воздействия не должны выводить данную систему во избежание необратимых изменений. Таковыми считаются предельно допустимая экологическая нагрузка (ПДЭН) или предельно допустимые концентрации чуждых данной системе веществ-ксенобиотиков (ПДК).

Секретариат ООН по окружающей среде определил экологический мониторинг как систему повторных наблюдений за элементами окружающей среды в пространстве и во времени с определенными целями в соответствии с заранее подготовленными программами. Объектами мониторинга могут быть природные, антропогенные или природно-антропогенные экосистемы. Цель мониторинга - не только пассивная констатация фактов, но и проведение экспериментов, моделирование процессов.

При организации мониторинга возникает необходимость решения нескольких задач разного уровня, поэтому И.П. Герасимов (1975) предложил различать три ступени мониторинга (табл. 10.1).

Таблица 10.1

**Система наземного мониторинга окружающей среды
(по И.П. Герасимову, 1975)**

Ступени мониторинга	Объекты мониторинга	Характерируемые показатели мониторинга
Биоэкологический (санитарно-гигиенический)	Приземный слой воздуха	ПДК токсичных веществ
	Поверхностные и грунтовые воды, промышленные и бытовые стоки и различные выбросы	Физические и биологические раздражители (шумы, аллергены и др.)
	Радиоактивные излучения	Предельная степень радиоизлучения
Геосистемный (природно-хозяйственный)	Исчезающие виды животных и растений	Популяционное состояние видов
	Природные экосистемы	Их структура и нарушения
	Агроэкосистемы	Урожайность сельскохозяйственных культур

	Лесные экосистемы	Продуктивность насаждений
Биосферный (глобальный)	Атмосфера	Радиационный баланс, тепловой перегрев, состав и запыление
	Гидросфера	Загрязнение рек и водоемов: водные бассейны, круговорот воды на континентах
	Растительный и почвенный покровы, животное население	Глобальные характеристики состояния почв, растительного покрова и животных. Глобальные круговороты CO ₂ , O ₂ и др.

При биоэкологическом (синоним - локальный) мониторинге предполагается контроль за содержанием токсичных для человека химических веществ в атмосфере, природных водах, растительности, почве, подверженных воздействию конкретных источников загрязнения (промышленные предприятия, стройки, рудники, мелиоративные системы, предприятия энергетики и т.д.). При этом выявляют источник загрязнения и степень загрязнения природных сред. Состояние окружающей среды оценивают с точки зрения здоровья человека, что служит самым важным, емким и комплексным показателем. Проводят локальный мониторинг гидрометеорологические, водохозяйственные и санитарно-эпидемиологические службы.

Геосистемный (синонимы - геоэкологический, региональный, природо-хозяйственный) мониторинг должен давать оценку антропогенного влияния на природную среду в ходе обычной хозяйственной деятельности человека, которая обязательно предполагает тот или иной вид взаимодействия с природой (градоостроительство, сельское хозяйство, промышленность, энергетика, лесное хозяйство, рыболовство, коммунально-бытовая деятельность и т.д.). Этот вид мониторинга предполагает оценку взаимодействия человека и природы во всех направлениях и дает характеристику привноса и выноса из природной среды вещества и энергии. Региональный мониторинг проводят агрослужба, гидроклиматическая, сейсмологическая и другие службы.

Биосферный (синонимы - фоновый, глобальный) мониторинг предполагает контроль за общепланетарными изменениями в биосфере, которые связаны с деятельностью человека. Фоновый мониторинг проводят в соответствии с Глобальной системой мониторинга окружающей среды, Международной программой «Наблюдения за планетой», Программой ЮНЕСКО «Человек и биосфера», Программой ООН по окружающей среде ЮНЕП.

Основные задачи биосферного мониторинга определены в одном из разделов Международной программы «Человек и биосфера» и состоят в следующем:

- установление взаимосвязи между загрязнением, структурой и функционированием экосистем, их звеньев, популяций или отдельных организмов;
- определение перечня тех показателей и измерений, которые необходимы для наблюдения и оценки существующего состояния экосистемы и прогноза изменения его в будущем;
- анализ путей и скоростей преобразования загрязняющих веществ в экосистеме;
- определение критических уровней показателей окружающей среды.

Программу работ выполняют на станциях фоновых мониторинга. На территории России эти станции действуют в заповедниках: Березинском, Приокско-Тerrasном, Центральном лесном, Кавказском, Астраханском, Баргузинском, Сихотэ-Алинском, Сары-Челекском, Чаткальском, Репетекском, Кроноцком, Боровое, леднике Абрамова. В пунктах - Сыктывкар, Ново-Пятигорск, Туруханск, Курган, Иркутск.

Программа станций фоновых мониторинга предполагает регулярный отбор проб и определение следующих показателей:

- в атмосфере - взвешенные частицы, мутность, озон, диоксид углерода, диоксид серы, оксиды азота, углеводороды, сульфаты, 3,4-бензпирен, ДДТ;
- в атмосферных осадках - свинец, ртуть, кадмий, мышьяк, 3,4-бензпирен, pH;
- в поверхностных, подземных водах, донных отложениях - свинец, ртуть, метил ртуть, кадмий, мышьяк, ДДТ, 3,4-бензпирен, биогенные элементы;
- в почвах - свинец, ртуть, кадмий, мышьяк, ДДТ, 3,4-бензпирен, биогенные элементы.

Анализ проб унифицированными методами выполняют в двух аналитических центрах - в Санкт-Петербурге и Ташкенте. Координирует и обобщает работы по комплексному фоновому мониторингу Лаборатория мониторинга природной среды и климата Госкомгидромета РФ.

Наряду с методами оценки степени загрязнения с помощью приборов используются методы так называемой биологической индикации, основанные на учете живых организмов (тест объектов), особенно чувствительных к конкретным химическим примесям. Такими биоиндикаторами могут служить мхи, лишайники, чувствительные к загрязнению воздуха; дафнии, инфузории, четко реагирующие на загрязнение поверхностных вод; почвенная фауна (например, дождевые черви) при загрязнении почв.

В настоящее время все большее развитие получает система аэрокосмического мониторинга, который используется в региональном и глобальном масштабе. Картины Земли из космоса - это прежде всего интегральные изображения природных и хозяйственных систем. Исследователь оперирует изображениями или цифровыми данными о земной поверхности как в широкой зоне видимого спектра, так и в ультрафиолетовом, инфракрасном и радиолокационном диапазонах. К достоинствам космического мониторинга относятся возможность слежения за глобальными и региональными особенностями природы Земли, комплексный характер информации, содержащейся на снимках из космоса, что позволяет их использование для изучения сложных компонентов природы и обнаружения следов антропогенного воздействия.

Современные темпы и масштабы антропогенных изменений в природе могут привести к необратимым негативным последствиям, предотвратить которые можно лишь при условии знания всех процессов, происходящих на уровне экологических систем и биосферы в целом. Кроме экологического мониторинга для решения этой задачи в экологии используют моделирование и экологическую экспертизу.

Под моделированием в экологии понимается исследование процессов и явлений, постановка различных экспериментов не в живой природе, а на специально созданных искусственных объектах, простейшим из которых является аквариум (террариум), или графических логических или математических схемах, более или менее отражающих свойства естественных систем. В отличие от обычного эксперимента при моделировании более развит теоретический момент. Он касается теоретического обоснования аналогии между моделью и реальным явлением и возможности на этой основе переносить на явление результаты, полученные на модели. Одно из главных требований, предъявляемых к любой модели, - это ее подобие с моделируемой системой. Наиболее просты и традиционны физические модели тех или иных устройств, представляющих собой уменьшенные копии этих устройств в целом или их подсистем.

Концептуальные модели представляют собой блочные схемы воздействия подсистем и процессов в пределах более широких систем. Примером могут служить схемы круговорота веществ и др. Эти модели могут быть усложнены численной интерпретацией.

Графические модели - это зависимости между различными процессами, представляемые в системе прямоугольных координат. Как правило, эти модели характеризуют изменение одного параметра по мере изменения другого. В ряде случаев графические модели могут быть представлены в форме табличных моделей, и наоборот.

Математическое моделирование заключается в формализации и исследовании поведения систем и их компонентов при помощи математики. Существуют два подхода к использованию математического аппарата в описании биологических процессов. Первый - это формализация заведомо известных процессов, общая специфика и закономерности которых устанавливаются практическим путем (наблюдения или эксперименты). Получаемые результаты представляются в виде графиков, преобразуемых далее в уравнения. Таковы, например, уравнения, связывающие в логарифмической форме ПДК вредных веществ в воде и атмосфере с их физико-химическими свойствами (молекулярной массой, растворимостью и т.д.). Другой подход к моделированию заключается в том, что высказывается некое гипотетическое суждение о той или иной закономерности, например о биоценотических процессах, и эта гипотетическая закономерность «накладывается» на тот или иной известный закон поведения переменных в математическом уравнении.

Данные модели являются идеальными, имеющими методическое значение, но не отражающими реальные ситуации. Поэтому при теоретическом моделировании исследователи оперируют более сложными моделями. Реальные биологические процессы на уровне популяций и биогеоценозов настолько сложны, что, в силу ограниченности доступной информации и трудностей ее формальной интерпретации, удовлетворительному анализу на основе математических моделей они пока не поддаются.

Более эффективно моделирование физических процессов загрязнения окружающей среды, рассеивания примесей в воде и атмосфере, приведенные в разделах 7 и 8.

При математическом моделировании в отличие от других форм моделирования исследуемое явление заменяется его математическим описанием, воспроизводимым вычислительными средствами ЭВМ. Таким образом, эксперименты проводятся не с реальными объектами, а с ЭВМ, в которой реализована математическая модель явления. Такие модели называются кибернетическими, так как процессы, происходящие в живых системах, можно рассматривать как процессы управления с обратной связью. Эти модели могут быть реализованы как в виде уравнений функциональной зависимости, так и в виде программ для ЭВМ.

В Санкт-Петербургском техническом институте целлюлозно-бумажной промышленности разработан метод электронно-конвективно-диффузионной аналогии (ЭКДА). Сущность его заключается в использовании математического изоморфизма двух физических систем (трансформации веществ в природных средах и электрической). Метод является средством имитационного моделирования при обосновании норм ПДК вредных веществ, сбрасываемых со сточными водами в водоемы, и выбросов в атмосферный воздух. При этом могут быть учтены все основные определяющие условия

переноса и трансформации загрязняющих веществ, природные факторы и гидрометеорологические режимы.

Экологическая экспертиза является особым видом экологического исследования, направленного на получение оценки воздействия на окружающую среду, природные ресурсы и здоровье людей комплекса промышленно-хозяйственных и других объектов. Это организованная деятельность экологов-экспертов, включающая анализ конкретных проблем природопользования с широким применением методологии системного подхода, постановку точного диагноза и выработку экологически обоснованного заключения.

Промышленно развитые страны, раньше столкнувшиеся с проблемой ухудшения состояния природной среды, были вынуждены начать разработку методики и системы экспертиз. Они начали проводиться с 1965 года в Японии, с 1970 года в США, с 1973 года в Канаде и т.д. В нашей стране экспертные комиссии при Госкомприроде были созданы лишь в 1988 году.

В настоящее время для оценки воздействия на окружающую среду антропогенных факторов используется шесть специальных методов: групповой экспертизы, «контрольного списка», картографического наложения, блок-схемы, матричный метод и моделирование. Последние два метода широко используются при экологической экспертизе в зарубежных странах. Так, при матричном методе в матрицу включают следующую информацию: по компонентам среды (климатические параметры - температура, влажность, ветер; земельные ресурсы; водные объекты и т.д.), по видам хозяйственной деятельности (шахты, обогатительные фабрики) с указанием индикаторов техногенного воздействия. Например, в США при проведении экспертизы различных проектов хозяйственных сооружений используются матрицы, в которые вводятся более 80 компонентов окружающей среды с учетом типов воздействий (шум, вибрация, отвалы, лесоразработки и др.).

Экологическую экспертизу подразделяют на три основные группы:

- ретроспективная экспертиза - изучение последствий реализованных ранее проектов, подведения итогов незапланированных промышленных экспериментов по воздействию на окружающую среду;
- оперативная экспертиза - расследование экологических проблем, связанных с аварийными ситуациями и необходимостью получения конкретных данных по экологической обстановке в различных пунктах и регионах;
- перспективная экспертиза - рассмотрение широкого круга проблем природопользования локального, регионального и глобального уровней.

Различные типы экспертиз имеют свои основные особенности, например, экспертиза технологии предусматривает малоотходность процесса в

сравнении с выработанными нормативами, а техники - определение степени ее ресурсоемкости и экосовместимости.

В таких странах, как Япония, США, Франция, Канада, при проведении экспертиз точность прогнозов оказалась довольно высокой, лишь 7% прогнозов полностью не оправдалось. В нашей стране рассмотрено около 60 проектов комиссиями при Госкомприроде России. Это экспертизы по Турханской ГЭС и водохранилищу, по развитию города Северобайкальска и др.

Экологическая экспертиза стоит очень дорого (в среднем 1% от общей стоимости предлагаемого проекта), но эти затраты значительно меньше, чем те, которые могут понадобиться для ликвидации последствий осуществления ошибочных решений, не говоря о возможном ущербе, нанесенном здоровью людей ли устойчивости природных систем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экология, изучающая большой круг разнообразных явлений, тесно связана со многими науками, в том числе и с химией. Экологический подход к проблемам, стоящим перед любой из наук, объясняется усилением интереса к вопросам охраны окружающей среды, сохранения на земле всего живого в связи с увеличением воздействия человека на природу.

Экологическая химия включает химические аспекты описания и управления динамическим равновесием в экосистеме, касающиеся в основном учета качественного и количественного состава химических антропогенных загрязнений природной среды под влиянием производственной и сельскохозяйственной деятельности человека и изучения химических превращений загрязняющих веществ в окружающей среде.

Из всего круга вопросов, рассматриваемых экологической химией, можно выделить четыре главные задачи:

1. Изучение возможностей снижения уровня химического загрязнения объектов окружающей среды наиболее опасными для экосистемы загрязняющими веществами.

2. Совершенствование технологических процессов переработки сырья и очистки отходов.

3. Прогнозирование поведения химического загрязнения под влиянием различных природных факторов и антропогенных воздействий.

4. Разработка способов управления состоянием природной среды.

Решение первой задачи связано с разработкой новых технологий с учетом требований охраны окружающей среды и модификацией существующих с целью повышения их «экологичности». Это достигается одновременно несколькими путями: инженерно-организационными (комплексное использование сырья, безотходное производство, водооборотные схемы) и

химико-технологическими (повышение селективности процессов, разработка новых катализаторов, оптимизация режима, замена отдельных стадий на более «экологичные»).

Для решения второй группы задач необходима организация очистки выбрасываемых в атмосферу газов и сбрасываемых в водоемы сточных вод от наиболее вредных веществ, что зависит от экономики производства. Если переход на безотходные технологии требует больших капитальных затрат, то текущие затраты на очистку отходов зависят от требуемой степени очистки. Существует некоторый предел очистки, определяемый экономикой производства, после которого производство может быть нерентабельным. Здесь имеется пакет задач, связанных не только с локальной очисткой выбросов цеха, предприятия, но и с очисткой городских сточных вод, утилизацией твердых и жидких отходов.

Третья группа задач связана с оценкой воздействия на окружающую среду загрязняющих веществ. Здесь имеется два аспекта: с одной стороны, - проблема токсичности того или иного вещества, поступающего в окружающую среду, с другой - миграция и трансформация веществ под влиянием природных факторов. Определяющая роль экологической химии - в оценке скоростей трансформации загрязняющих веществ в зависимости от факторов среды.

Примерный перечень вопросов для самостоятельной работы по курсу «Экологическая химия»

1. Региональные экологические проблемы и роль химической науки.
2. Утилизация и регенерация реактивов и химических отходов.
3. Составление и решение экологических задач для школьников.
4. Пересчет состава загрязняющих веществ, находящихся в газообразной и жидкой фазах.
5. Ориентировочная оценка класса опасности токсичных веществ и их ВДК расчетными методами.
6. Определение класса токсичности промышленных отходов расчетными методами.
7. Определение необходимой степени очистки сточных вод перед их отведением в водоем.
8. Расчет ПДС для предприятий.
9. Расчет ПДВ для предприятий.
10. Кинетический расчет превращений примесей в атмосфере.
11. Моделирование процессов биохимического окисления органических веществ.
12. Расчет предельной степени очистки воды от тяжелых металлов методами осаждения и комплексообразования.

13. Расчет предельной степени очистки газов от примесей химическими методами.

14. Расчеты по кинетике разделения аэрозолей и газообразных примесей.

15. Экологический паспорт предприятия.

16. Экологические проблемы города.

17. Оценка экологического состояния территории.

18. Оценка экологического состояния водоема.

19. Изучение роли абиотических факторов в оценке состояния водных экосистем.

20. Экологическое нормирование хозяйственной деятельности и рациональное использование природных ресурсов.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. Гидрохимия. Л.: Гидрометеиздат, 1961. 372 с.
- Барбье М. Введение в химическую экологию / Пер. с франц. М.: Мир, 1978. 230 с.
- Белов П.С., Голубева И.А., Низова С.А. Экология производства химических продуктов из углеводородов нефти и газа. М.: Химия, 1991. 256 с.
- Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. Л.: Химия, 1985. 675 с.
- Биоиндикация загрязнений наземных экосистем / Пер. с нем.; Под ред. Р. Шуберта. М.: Мир, 1988. 350 с.
- Брач Б.Я. и др. Мониторинг окружающей среды в Республике Коми. Сыктывкар: Коми книжное издательство, 1995. 208 с.
- Будников Г.К. Диоксины и родственные соединения как экотоксиканты // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 26. С. 38-44.
- Введение в химию биогенных элементов и химический анализ / Под общей ред. проф. Е.В. Барановского Мн.: Высш. шк., 1997. 176 с.
- Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружения. М.: Мысль, 1967. 374 с.
- Вронский В.А. Прикладная экология. Ростов н/Д.: Изд-во «Феникс», 1996. 512 с.
- Винокурова Н.Ф., Трушин В.В. Глобальная экология. М.: Просвещение, 1998. 270 с.
- Герасимов И.П. Научные основы современного мониторинга окружающей среды // Изв. АН СССР. Сер. географ. 1975. №3. С.13-25.
- Дажо Р. Основы экологии. М.: Прогресс, 1975. 416 с.
- Демина Т.А. Экология, природопользование, охрана окружающей среды. М.: Аспект Пресс, 1995. 143 с.
- Дювиньо П., Танг М. Биосфера и место в ней человека / Пер. с франц. М.: Прогресс, 1973. 267 с.
- Зеленин К. Н. Оксид азота (II): новые возможности давно известной молекулы // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 10. С.105-110.
- Израэль Ю.А. Экология и контроль состояния природной среды. М.: Гидрометеиздат, 1984. 560 с.
- Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. Л.: Химия, 1979. 344 с.
- Колтун М. Земля. М.: Мирос, 1994. 176 с.
- Ковда В.А. Биохимия почвенного покрова. М.: Наука, 1985. 263 с.
- Кравцов Ю.А. Физические аспекты моделирования изменений в климатической системе Земли // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 4. С.38-44.
- Кузьменок Н.М., Стрельцов Е.А., Кумачев А.И. Экология на уроках химии. Мн.: Изд-во ООО «Красикопринт», 1996. 208 с.
- Левановский Д.А. Соединения металлов в живой природе // Соросовский образовательный журнал. 1997. № 9. С. 48-50.

Лесников Л.А. Разработка нормативов допустимого содержания вредных веществ в воде рыбохозяйственных водоемов // Сб. науч. трудов ГосНИОРХ. Вып. 144. Л., 1979. С.3-41.

Лурье Ю.Ю., Рыбникова А.И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1975. 326 с.

Макевнин С.Г., Вакулин А.А. Охрана природы. М.: Агропромиздат, 1991. 127 с.

Майстренко В.Н., Хамитов Р.З., Будников Г.К. Эколого-аналитический мониторинг суперэкоотоксикантов. М.: Химия, 1996. 320 с.

Мельников Н.Н., Мельникова Г.М. Пестициды в современном мире // Соровский образовательный журнал. 1997. № 4. С. 33-37.

Новиков Г.А. Основы общей экологии и охраны природы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1979. 376 с.

Одум Ю. Экология / Пер. с англ. М.: Мир, 1986. 740 с.

Окружающая среда: энциклопедический словарь-справочник / Пер. с нем. М.: Прогресс, 1993. 640 с.

Основы общей промышленной токсикологии / Под. ред. Н.А. Толоконцева, В.А. Филова. Л.: Наука, 1976. 304 с.

Охрана окружающей среды / Под ред. С.В. Белова. М.: Высш. шк., 1991. 374 с.

Петров К.М. Общая экология. СПб.: Химия, 1997. 352 с.

Путилов А.В., Копреев А.А., Петрухин В.В. Охрана окружающей среды. М.: Химия, 1991. 224 с.

Радкевич В.А. Экология. Мн.: Высш. шк., 1997 159 с.

Рамад Ф. Основы прикладной экологии / Пер. с франц. Л.: Гидрометеиздат, 1981. 543 с.

Ревелль П., Ревелль Ч. Среда нашего обитания: В 4 кн. М.: Мир, 1995. Кн. 1. Народонаселение и пищевые ресурсы. 340 с. Кн. 2. Загрязнение воды и воздуха. 296 с. Кн. 3. Энергетические проблемы человечества. 291 с. Кн. 4. Здоровье и среда, в которой мы живем. 191 с.

Санитарная охрана водоемов / Е.П.Сергеев, Е.А.Можаев. М.: Медицина, 1979. 152 с.

Справочник гидрохимика: рыбное хозяйство. М.: Агропромиздат. 224 с.

Стадницкий Г.В., Родионов А.И. Экология. М.: Высш. шк., 1988. 272 с.

Телитченко М.М., Остроумов С.А. Введение в проблемы биохимической экологии. М.: Мир, 1982. 420 с.

Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. М.: Мир, 1982. 350 с.

Федоров Л.А. Диоксины как экологическая опасность: Ретроспективы и перспективы. М.: Наука, 1993. 266 с.

Эйхмер В. Яды в нашей пище. М.: Мир, 1993. 188 с.

Florkin M. Aspects molculaires de l'adaptation et de la phylogenie, Collection GPB 2, Masson, Paris, 1966. 259 p.

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	3
1. Химические основы экологических взаимодействий	4
1.1. Экологические факторы среды	4
1.2. Химические экорегуляторы	12
2. Химический этап эволюции биосферы	20
3. Структура биосферы. Понятие экосистемы	24
4. Химические элементы в биосфере	28
4.1. Круговорот углерода	29
4.2. Круговорот азота	31
4.3. Круговорот фосфора	33
4.4. Круговорот биогенных элементов	35
4.5. Антропогенный круговорот вещества. Ресурсный цикл	37
5. Токсиканты окружающей среды	39
5.1. Неорганические токсиканты	40
5.2. Диоксины и родственные им соединения	47
6. Стандарты качества окружающей среды	53
6.1. Нормирование атмосферных загрязнений	54
6.2. Нормирование загрязняющих веществ в водных объектах	56
6.3. Нормирование содержания вредных веществ в почве	59
7. Экологическая химия атмосферы	60
7.1. Состав атмосферы	61
7.2. Фотодиссоциация	62
7.3. Реакции атмосферных ионов	64
7.4. Источники загрязнения атмосферы	69
8. Экологическая химия гидросферы	73
9. Экологическая химия литосферы	86
10. Экологический мониторинг	101
Заключение	108
Примерный перечень вопросов для самостоятельной работы по курсу «Экологическая химия»	109
Список рекомендуемой литературы	110