

А. Н. Батян, Г. Т. Фрумин, В. Н. Базылев  
А. Н. Батян, Г. Т. Фрумин, В. Н. Базылев

# ОСНОВЫ ОБЩЕЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ ТОКСИКОЛОГИИ

*Учебное пособие*



Санкт-Петербург  
СпецЛит

Анатолий Батян

**Основы общей и  
экологической токсикологии**

«СпецЛит»

2009

**Батян А. Н.**

Основы общей и экологической токсикологии /  
А. Н. Батян — «СпецЛит», 2009

ISBN 978-5-299-00410-6

В учебном пособии представлены основные понятия токсикологии и экологической токсикологии. Обсуждаются приоритетные загрязняющие вещества и их экотоксикологические характеристики. Описаны методы экологического нормирования и принципы санитарно-гигиенической регламентации вредных веществ в объектах окружающей среды (атмосферном воздухе, воде и почве). Особое внимание уделено токсикомании (табакокурению, наркомании, алкоголизму). Материал может рассматриваться как основа для углубления и совершенствования токсикологического и эколого-токсикологического образования на уровне высшей школы. Пособие предназначено для студентов, аспирантов и преподавателей экологических и медико-экологических факультетов высших учебных заведений, а также для научных работников и практиков, работающих в области охраны окружающей природной среды.

ISBN 978-5-299-00410-6

© Батян А. Н., 2009  
© СпецЛит, 2009

# Содержание

УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ	5
ПРЕДИСЛОВИЕ	8
ВВЕДЕНИЕ	9
Глава 1	12
1.1. Тяжелые металлы	14
1.2. Полициклические ароматические углеводороды	22
1.3. Хлорорганические пестициды	24
1.4. Полихлорированные бифенилы	26
1.5. Диоксин и диоксиноподобные соединения	28
1.6. Фенолы	31
1.7. Синтетические поверхностно-активные вещества	33
1.8. Нефть и нефтепродукты	35
1.9. Нитраты и нитриты	37
Глава 2	40
2.1. Понятие о биосфере	40
2.2. Основные источники и виды антропогенного загрязнения атмосферного воздуха	44
2.3. Основные источники и виды антропогенного загрязнения почв	52
Кислотные загрязнения и их химические последствия для почвы	52
Загрязнение почв тяжелыми металлами	53
Загрязнение почв пестицидами	54
Загрязнение почв твердыми бытовыми отходами	58
2.4. Основные источники и виды антропогенного загрязнения гидросферы	61
Антропогенное эвтрофирование водоемов	62
Закисление (ацидификация) водоемов	66
Химическое загрязнение водных объектов	70
Глава 3	75
Конец ознакомительного фрагмента.	77

# Анатолий Батян, Григорий Фрумин, Владимир Базылев

## Основы общей и экологической токсикологии

### УСЛОВНЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

- АДФ – аденозиндифосфат  
АКТГ – адренокортикотропный гормон  
АМФ – аденозинмонофосфат  
АТФ – аденозинтрифосфат  
АЭС – атомная электростанция  
БП – бенз(а)пирен  
БОВ – боевые отравляющие вещества  
БОК – безопасное остаточное количество  
БПК – биохимическое потребление кислорода  
ВМС – высокомолекулярные соединения  
ВНД – высшая нервная деятельность  
ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения  
ГРЭС – гидроэлектростанция  
ГХЦГ – гексахлорциклогексан (гексахлоран), инсектицид  
2,4-Д – дихлорфеноксисукусная кислота (корнокс-Д, дипау), гербицид  
ДДТ – 4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан  
ДДЕ – 4,4'-дихлордифенилхлорметилметан  
ДДД – 4,4'-дихлордифенилдихлорметилметан  
ДДВФ – о,о-диметил-2,2-дихлорвинилфосфат (дихлорфос, нуван, вапона, фосвит, морин), инсектоакарицид  
ДМНА – диметилнитрозоамин  
ДНК – дезоксирибонуклеиновая кислота  
ДНОК – динитроортокрезол (4,6-динитро-о-крезол), гербицид  
ДОК – допустимое остаточное количество  
ДХМ – дихлоральмочевина, гербицид  
ЖКТ – желудочно-кишечный тракт  
ЗВ – загрязняющие вещества  
ИАО – интегральный адаптивный отклик  
ИТС – индекс токсичности смеси  
ИФК – изопропил-н-фенилкарбамат (профам), гербицид  
КБА – коэффициент биоаккумуляции  
КНС – кислото-нейтрализующая способность  
ЛАО – локальный адаптивный отклик  
ЛОС – летучие органические соединения  
ЛПВ – лимитирующий признак вредности  
МНД – максимально недействующая доза  
МНК – максимально недействующая концентрация  
МПЭ – модельный почвенный эталон

- МЧС – Министерство Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий
- МЭОС – микросомальная этанолюксилирующая система
- НАДФ – никотинамидадениндинуклеотидфосфат
- ОБУВ – ориентирующие безопасные уровни воздействия
- ОПК – ориентирующая пороговая концентрация
- ОСФ – оксидазы со смешанными функциями
- ОЛТ – относительная летальная токсичность
- ПАВ – поверхностно-активные вещества
- ПАН – пероксиацетилнитрат
- ПАУ – полициклические ароматические углеводороды
- ПДВ – предельно допустимые выбросы
- ПДОК – предельно допустимые остаточные количества
- ПДК – предельно допустимая концентрация
- ПДС – предельно допустимые сбросы
- ПК – пороговая концентрация
- ПДУВ – предельно допустимый уровень внесения
- ПХБ – полихлорированные бифенилы
- ПХДД – полихлорированные дибензо-*n*-диоксины
- ПХДФ – полихлорированные дибензофураны
- ПХК – полихлоркамфен (токсафен, килфен), десикант
- ПХП – полихлорпинен (стробан), десикант
- РНК – рибонуклеиновая кислота
- РОВ – растворенное органическое вещество
- СМД – сверхмалые дозы
- СМК – сверхмалые концентрации
- СНГ – Содружество Независимых Государств
- СОД – супероксиддисмутаза
- СОЭ – скорость оседания эритроцитов
- СПАВ – синтетические поверхностно-активные вещества
- ТБО – твердые бытовые отходы
- ТМ – тяжелые металлы
- ТМТД – тетраметилтиурамдисульфид (тирам), фунгицид
- ТХФ – трихлорфенол
- ТХА Na – трихлорацетат натрия, гербицид
- ТЭС – тепловая электрическая станция
- ТЭЦ – тепловая электрическая станция
- УФО – ультрафиолетовое облучение
- ФАО – Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO). Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН
- ФАР – фотосинтетическая активная радиация
- ФОС – фосфорорганические соединения
- ХОП – хлорорганические пестициды
- ХОС – хлорорганические соединения
- ЦНС – центральная нервная система
- ЧС – чрезвычайная ситуация
- ЮНЕП – программа ООН по окружающей среде
- ВАФ – фактор биомагнификации
- ВСФ – фактор биоконцентрирования

BMF – фактор биомагнификации

2,3,7,8-TCDD – 2,3,7,8-тетрахлоридибензопараоксин

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Современная эволюция человеческой цивилизации в своей основе обязана развитию искусственной среды или инфраструктуры человеческого общества. В связи с быстрым изменением материального состава окружающей среды, начавшимся в 50-х гг. XX столетия, выявилась необходимость в более глубоком изучении химических веществ, выпускаемых промышленностью, так как стала очевидной связь изменений окружающей среды с антропогенным и техногенным воздействиями, аварийными ситуациями, а также постоянным влиянием химических веществ на человека, животных и на растения. Это привело к необходимости найти новые подходы и сформулировать новые точки зрения на химические процессы, в связи с чем были введены понятия экологической химии и экологической токсикологии как направления исследований на стыке различных научных дисциплин.

Экологическая токсикология (экотоксикология) – учение о биологических эффектах химических загрязняющих веществ, их влиянии на экосистемы и последствиях, ими вызываемых. Уже сами эти определения обуславливают актуальность и значимость знаний в данных областях как для экологического образования, так и для понимания проблем охраны окружающей среды.

Важнейшая цель предлагаемого учебного пособия – способствовать формированию у студентов концепции экологической оценки антропогенного воздействия химических веществ на биосферу и ее составные элементы (атмосферу, почву, воду).

Книга может быть использована на разных уровнях обучения. Вместе с тем актуальность проблемы и уровень изложения позволяют рекомендовать ее для широкого круга читателей и прежде всего для тех, кто занимается природоохранной деятельностью.

Авторы отдают себе отчет в том, что учебное пособие не лишено недостатков, обусловленных разнородностью содержащегося в нем материала, и заранее признательны за любые критические замечания и пожелания, которые позволят улучшить в будущем его содержание.

## ВВЕДЕНИЕ

Стратегия мониторинга токсического загрязнения окружающей среды в индустриально развитых странах основана на современных научных достижениях, из которых следует особо выделить два главных направления: экотоксикологический подход к анализу антропогенного воздействия на окружающую среду и использование концепции риска (анализа, оценки и управления риском).

Экотоксикология и оценка риска представляют собой сравнительно новые отрасли научного знания, тем не менее именно эти научные направления стоят в авангарде мировых тенденций развития методологии контроля качества природной среды и оценки экологической опасности.

Отправной точкой в выделении экотоксикологии как самостоятельной области знаний об окружающей среде явилась публикация «Принципы экотоксикологии», подготовленная в 1978 г. Международным научным комитетом по проблемам окружающей среды (SCOPE) и основанная на более ранних исследованиях, в частности по загрязнению окружающей среды радионуклидами. В этой публикации экотоксикология была определена как наука, изучающая воздействие поллютантов на окружающую среду и биоту. При этом человек рассматривался как наиболее важная часть биоты, а эффекты поллютантов на здоровье человека – как центральное звено в экотоксикологии (Никаноров А. М., Хоружая Т. А., 1999).

К настоящему времени выделены две главные причины тесной связи между деятельностью человека и экотоксикологией:

- человек изменяет окружающую среду, продуцирует и «выделяет» в нее все новые и новые поллютанты;
- все изменения в окружающей среде или биоте могут действовать (прямо или косвенно) на физическое, экономическое или эстетическое благополучие человека.

Термин «экотоксикология» введен в 1969 г. в Международном научном комитете по проблемам окружающей среды. В этом же комитете в 1978 г. было предложено считать термин официальным. Первое упоминание об экотоксикологии в научных публикациях появилось в конце 1960-х гг. Данное направление было предложено рассматривать как естественное ответвление токсикологии (науки об изучении воздействия ядов на индивидуальные организмы) в направлении экологических эффектов поллютантов. Таким образом, токсикология рассматривает эффекты воздействия ксенобиотиков на отдельные организмы, а экотоксикология – их действие на экосистемы. Ксенобиотик может оказывать смертельное воздействие на индивидуальные организмы, но не имеет экологического значения. Нередко наблюдается обратная картина: малотоксичный поллютант является экотоксикантом.

Согласно современным представлениям, экотоксикология – это международное научное направление, связанное с изучением токсических эффектов химических веществ на живые организмы, преимущественно на популяции организмов и биоценозы, входящие в состав экосистем. Экотоксикология изучает источники поступления вредных веществ в окружающую среду, их распространение в окружающей среде, действие на живые организмы. Она оперирует как категориями общей экологии (экосистема, биоценоз, биотоп, биосфера и т. д.), общей токсикологии (яд, токсичность, опасность, токсический эффект и др.), так и собственными терминами (токсикант, экотоксикант, поллютант, суперэкотоксикант и др.) (Головкин А. И. [и др.], 1999).

В самом термине «экотоксикология» ярко проявляется связь токсикологии с исследованием экосистем, причем не имеет значения, какие экосистемы рассматриваются – природные или культурные (созданные человеком).

Под вредным воздействием, наносимым соответствующей системе, в экотоксикологии понимают явные изменения обычных колебаний численности популяции; долгосрочные или необратимые изменения состояния экосистемы (Корте Ф., 1997 [и др.]).

К важнейшим задачам экотоксикологии относятся выявление степени вредности ее воздействия (в качественном и количественном отношении) и разработка лечебных мероприятий. Другой важной задачей экотоксикологии является выявление изменений видового состава и функций экосистемы. Такое же важное значение, как структурно-видовые изменения, имеют функциональные нарушения в экосистеме. В этом случае речь идет в принципе о контрольных количественных параметрах роста организмов и обмена веществ.

Если под экотоксикологией понимать одно из направлений исследования экосистем, то ее важнейшими частями должны быть проблемы сохранения – при работе с ненарушенными экосистемами и восстановления – для уже пострадавших систем. Обе эти цели могут быть достигнуты лишь на пути функционального моделирования. Однако, в связи с тем что нет никакой универсальной модели, разработка таких моделей, а также создание лабораторных и математических моделей или подобные исследования в естественных условиях проводят, исходя из поставленной цели для решения какой-либо конкретной проблемы (Корте Ф., 1997 [и др.]). Согласно А. М. Никанорову, Т. А. Хоружая (1999), термин «экотоксикология» становится все более популярным, но часто его употребляют неправильно, путая с «токсикологией». Одно из главных отличий между классической токсикологией и экотоксикологией состоит в том, что последняя имеет *четырёхкомпонентный предмет исследований*:

1. Вещества (поллютанты) освобождаются (выбрасываются) в окружающую среду; количества, формы и состояния поллютантов должны быть известны, если соответствующее «поведение» их уже было изучено.

2. Вещества транспортируются географически и в пределах различной биоты. При этом их химическая структура, вероятно, трансформируется, а содержание в окружающей среде повышается за счет накопления.

Важно, что «поведение» различных компонентов и их токсичность существенно отличаются. Природа этих процессов для основных загрязняющих веществ пока недостаточно изучена. Опасность, связанная с неопределенностью конечной судьбы некоторых химических веществ, возрастает, в связи с чем она должна быть установлена и обоснована документами в ближайшие годы.

3. Поллютанты воздействуют на один или более организм-мишень. Для того чтобы это оценить, нужно вначале идентифицировать природу мишеней (сам человек, домашний скот, популяция, экосистема и т. д.) и исследовать тип воздействия.

4. В классической токсикологии рассматривается отклик отдельного организма на воздействие загрязняющего вещества, в экотоксикологии – отклик *популяции, сообщества* или *экосистемы* на воздействие загрязняющего вещества (возможно, трансформированного) в соответствующей временной шкале.

Все оценки конечных эффектов воздействия поллютантов на окружающую среду даются только в количественном выражении.

Главными направлениями экотоксикологии в настоящее время считают:

– идентификацию загрязняющих веществ, их форм и компонентов в экосистеме, в которой они находятся;

– изучение эффектов воздействия загрязняющих веществ, в частности биохимических, физиологических и анатомических, на отдельных индивидуумов или небольшие группы отдельных видов, что способствует выявлению мишеней воздействия на уровне индивидуума;

– изучение эффектов воздействия загрязняющих веществ на популяционном уровне, сравнение с видовыми эффектами, выделение наиболее чувствительных видов и наиболее

важных эффектов для этих видов; это помогает выявить мишени и точки приложения на популяционном уровне;

– количественное изучение миграции поллютантов в экосистеме, в том числе количества токсикантов, достигающих мишени через воздух, воду, почву и пищу, времени циркуляции определенных концентраций токсикантов в этих средах, физиологии и метаболизма организмов-мишеней при воздействии этих концентраций;

– изучение комбинированных эффектов воздействия поллютантов для количественной и интегрированной оценки их воздействия на окружающую среду.

## Глава 1

# ПРИОРИТЕТНЫЕ ЭКОТОКСИКАНТЫ

Загрязняющие химические продукты классифицируют по источникам поступления, областям применения и характеру воздействия. Другим типом классификации химических продуктов является деление их на природные и не свойственные окружающей среде (ксенобиотики). Ксенобиотиками называют вещества, по своей структуре и биологическим свойствам чуждые биосфере и полученные исключительно в результате химического синтеза. Степень «несвойственности» таких химических веществ природе различна, так как по своей структуре они могут быть совсем близкими к природным веществам или полностью отличаться от них (например, идентичные природным ароматические вещества, выпускаемые промышленностью; близкие к природным инсектициды – синтетические пиретроиды, в противоположность соединениям с новой структурой, созданной человеком).

Разнообразие и большая численность загрязняющих веществ делают практически невозможным контроль над содержанием каждого из них в объектах окружающей среды. Поэтому выделяют группу так называемых приоритетных загрязняющих компонентов. Например, в «черный список», составленный в начале 1980-х гг. Агентством по охране окружающей среды США (EPA) и ответственными органами стран Европейского сообщества, входит 180 соединений, объединенных в 13 групп (Исидоров В. А., 2001):

- 1) хлорорганические пестициды;
- 2) фосфорорганические пестициды;
- 3) пестициды на основе феноксиуксусной кислоты;
- 4) азотсодержащие пестициды на основе триазина и мочевины;
- 5) летучие хлорорганические соединения;
- 6) «малолетучие» хлорорганические соединения;
- 7) хлорфенолы;
- 8) хлоранилины и хлорнитроароматические соединения;
- 9) полихлорированные и полибромированные бифенилы;
- 10) ароматические углеводороды;
- 11) полициклические ароматические углеводороды (ПАУ);
- 12) металлоорганические соединения;
- 13) другие соединения.

Для обоснованного выбора приоритетных химических веществ обычно придерживаются определенных требований, изложенных в Международной программе по химической безопасности. Приоритетными считают вещества, имеющие следующие характеристики (Токсикометрия... 1986; Дмитриев В. В., Фрумин Г. Т., 2004):

– широкое распространение вещества в окружающих человека микросредах и уровни его воздействия, способные вызвать неблагоприятные изменения в состоянии здоровья населения;

– устойчивость токсического вещества к воздействию факторов окружающей среды, его накопление в организме, включение в пищевые цепи или в природные процессы циркуляции веществ;

– частота и тяжесть неблагоприятных эффектов, наблюдаемых в состоянии здоровья населения при воздействии токсического агента; при этом особенно важны необратимые или длительно протекающие изменения в организме, приводящие к генетическим дефектам, или другие нарушения развития у потомства;

– постоянный характер действия;

– изменение (трансформация) химического вещества в окружающей среде или организме человека, приводящее к образованию продуктов, имеющих большую, чем исходное вещество, токсичность для человека;

– большая величина популяции населения, подверженного действию химического вещества (вся популяция, профессиональные контингенты или подгруппы, имеющие повышенную чувствительность к воздействию данного токсиканта).

Анализ списка показывает, что около 60 % приоритетных загрязняющих веществ относится к хлор- и бромсодержащим соединениям. Странами ООН, участвующими в мероприятиях по улучшению и охране окружающей среды, согласован общий перечень наиболее важных (приоритетных) веществ, загрязняющих биосферу. К их числу обычно относят соединения тяжелых металлов, пестициды, полициклические ароматические углеводороды, хлорорганические соединения (ХОС), нефтепродукты, фенолы, детергенты, нитраты. Из этого перечня приоритетных загрязняющих веществ наиболее опасными являются тяжелые металлы, полиароматические углеводороды и хлорорганические соединения.

## 1.1. Тяжелые металлы

Из всех классов неорганических соединений, поступающих в биосферу в результате человеческой деятельности, наибольшее внимание привлекают тяжелые металлы. В их число, согласно решению

Целевой группы по выбросам Европейской экономической комиссии ООН, включены Pb, Cd, Hg, Ni, Co, Cr, Cu, Zn, а также As, Sb и Se (Исидоров В. А., 1997).

Некоторые из перечисленных элементов необходимы живым организмам, поскольку входят в состав простетических групп важных биомолекул. Однако потребность в них невелика и поступление избыточных металлов в организмы приводит к тяжелой интоксикации. Поэтому многие организмы имеют естественные механизмы метаболизма и удаления тяжелых металлов, чаще всего в форме металлоорганических соединений.

Особое место металлов среди приоритетных химических веществ, загрязняющих биосферу, обусловлено следующими причинами (Яцимирский К. Б., 1976; Фрумин Г. Т., 2002):

1. Скорость извлечения металлов из земной коры человеком выше, чем геологическая скорость их извлечения (табл. 1.1).

Основными антропогенными источниками металлов служат различные топливные установки, предприятия черной и цветной металлургии, горнодобывающие предприятия, цементные заводы, химические предприятия, гальванические производства и транспорт.

2. В отличие от органических загрязняющих веществ, подвергающихся процессам разложения, металлы способны лишь к перераспределению между отдельными компонентами географической оболочки.

3. Металлы сравнительно легко накапливаются в почвах, но трудно и медленно из нее удаляются. Период полуудаления из почвы цинка – до 500 лет, кадмия – до 1100 лет, меди – до 1500 лет, свинца – до нескольких тысяч лет.

4. Металлы хорошо аккумулируются органами и тканями человека, теплокровных животных и гидробионтов.

5. Металлы, особенно тяжелые, высокотоксичны для различных биологических объектов.

Таблица 1.1

Скорость извлечения металлов из земной коры (т/г)

Элемент	«Геологическая скорость», $V_g$	Скорость извлечения человеком, $V_h$	$V_h/V_g$
Железо	$2,5 \cdot 10^7$	$3,2 \cdot 10^8$	12,8
Медь	$3,8 \cdot 10^5$	$4,5 \cdot 10^6$	11,8
Цинк	$3,7 \cdot 10^5$	$3,9 \cdot 10^6$	10,5
Свинец	$1,8 \cdot 10^5$	$2,3 \cdot 10^6$	12,7
Марганец	$4,4 \cdot 10^5$	$1,6 \cdot 10^6$	3,6
Олово	$1,5 \cdot 10^3$	$1,7 \cdot 10^5$	113
Молибден	$1,3 \cdot 10^4$	$5,7 \cdot 10^4$	4,4
Ртуть	$3,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	2,3
Серебро	$5,0 \cdot 10^3$	$7,0 \cdot 10^3$	1,4

В последнее время (с конца 1960-х гг.) в специальной научной литературе появился термин «тяжелые металлы», который сразу же приобрел негативное звучание. С этим термином связано представление о чем-то токсичном, опасном для живых организмов: будь то люди, животные или растения. Однако надо иметь в виду, что многие из причисляемых к

этой группе элементов жизненно необходимы (эссенциальны) для различных живых организмов.

Обычно к тяжелым металлам относят группу химических элементов, имеющих плотность более  $5 \text{ г/см}^3$ . Для биологической классификации правильнее руководствоваться не плотностью, а атомной массой, т. е. относить к тяжелым металлам все металлы с относительной атомной массой более 40 а. е. м. (Алексеев Ю. В., 1987).

И хотя термин «тяжелые металлы» неудачен, им приходится пользоваться, так как он прочно вошел в экологическую литературу. Набор тяжелых металлов (ТМ) во многом совпадает с перечнем «микроэлементов». Под микроэлементами подразумеваются такие химические элементы, облигатные (обязательные) для растительных и живых организмов, содержание которых измеряется величинами порядка  $n \cdot 10^{-2}$ — $n \cdot 10^{-5} \%$ . Также их называют «следовые», «малые», «редкие», «рассеянные». Из приоритетных металлов наибольшее внимание уделяется четырем, называемым «большой четверкой», это – свинец, ртуть, кадмий и мышьяк.

**Свинец.** История применения свинца очень древняя, что обусловлено относительной простотой его получения и большой распространенностью в земной коре ( $1,6 \cdot 10^{-3} \%$ ). Общие запасы свинца на планете оценивают в 100 млн т, главным образом в виде сульфата. Из этого естественного источника в окружающую среду поступает ежегодно в виде силикатной пыли почвы, вулканического дыма, испарений лесов, морских солевых аэрозолей и метеоритной пыли до 210 тыс. т свинца.

Свинец применяется в производстве кабелей, в химическом машиностроении; для защиты от  $\gamma$ -излучения; для получения тетраэтилсвинца и свинцовых пигментов; как компонент разнообразных сплавов. Свинец и его оксиды используются в производстве аккумуляторов. Многие соединения свинца используются для изготовления красок, замазок, лаков, спичек, пиротехнических изделий, пластмасс (в качестве стабилизатора), пьезоэлектрических элементов и т. д. Соединения свинца –  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  и  $\text{PbSO}_4$  – основа широко применяемых пигментов: сурика и свинцовых белил. Глазури, которыми древние покрывали глиняную посуду, также включают соединения свинца.

Начиная со времен Древнего Рима, металлический свинец используют при прокладке водопроводов.

Объем современного производства свинца составляет более 2,5 млн т в год. В результате производственной деятельности в природные водные объекты ежегодно поступает от 500 до 600 тыс. т свинца. Через атмосферу на поверхность Земли оседает около 400 тыс. т. В атмосферный воздух основная часть свинца (около 260 тыс. т) выбрасывается с выхлопными газами автотранспорта, меньшая (около 30 тыс. т) – при сжигании каменного угля.

Ежедневное поступление свинца в организм человека колеблется от 70 до 400 мкг. Основной источник поступления соединений свинца в организм – пища, преимущественно растительная. Поступление свинца в организм человека с питьевой водой составляет лишь несколько процентов от того количества свинца, которое вводится с пищей и воздухом. Основной источник свинца в воде – сплавы, используемые при соединении водопроводных труб. Имеются доказательства того, что содержание свинца в хлорированной водопроводной воде больше, чем в нехлорированной. Объяснение связано с тем, что для перевода свинца в форму  $\text{Pb}^{2+}$  необходим окислитель. Таким окислителем является  $\text{HClO}$  (хлорноватистая кислота), образующаяся при хлорировании воды:



Воздействие свинца и его соединений на человека приводит к изменению его нервной системы, проявляющееся в головной боли, головокружениях, повышенной утомляемости, раздражительности, в нарушении сна, ухудшении памяти, мышечной гипотонии, потливости. У работниц свинцовых производств в возрасте 21 – 40 лет со стажем 6 – 20 лет отмечены нарушения менструального цикла. Нарушение детородной функции проявляется в большей частоте преждевременных родов, выкидышей и внутриутробной смерти плода, что связано с проникновением свинца в плод. Новорожденные дети медленно растут, высока их смертность. У детей с уровнем свинца в крови от 250 до 550 мкг/л имеют место нарушения в поведении, умственная отсталость; при 600 мкг/л – дебильность. Сравнительно недавно ученые США пришли к заключению, что свинцовая интоксикация – причина агрессивного поведения школьников и снижения их способности к обучению.

Свинец (наряду с другими тяжелыми металлами, кадмием и ртутью) отрицательно влияет на реакцию палочек глазной сетчатки. Поэтому повышенное содержание свинца в организме человека вызывает ухудшение сумеречного зрения. Вследствие этого положение водителей и их пассажиров становится опасным: на автодорогах в организм водителя попадает больше остатков выхлопных газов.

Для шофера нарушение сумеречного зрения может иметь катастрофические последствия. В этом случае источник свинца – этилированный бензин, который содержит в качестве добавки тетраэтилсвинец  $Pb(C_2H_5)_4$ .

Тetraэтилсвинец рассматривается как биоцид. Например, зайцы, не находя сорняков на интенсивно обрабатываемых сельскохозяйственных угодьях, поедают траву с обочин автомагистралей. Однако такая трава сильно загрязнена свинцом, и зайцы становятся его накопителями. И даже если они от этого не погибают, то все же становятся не очень проворными и гибнут под колесами автомашин, пытаясь перебежать дорогу. Расчеты показали, что употребления в пищу трех таких зайцев в неделю достаточно для того, чтобы человек мог заболеть в результате свинцового отравления.

Известен и еще один вид свинцового отравления, от которого погибает больше половины лебедей-шипунув в Англии. Все дело в том, что лебеди, шаря по дну в прибрежной зоне в поисках гравия для мышечного желудка, проглатывают упавшие в воду свинцовые шарики или грузила в виде кусочков свинца, оброненных рыболовами. Гравий в мышечном желудке нужен им для растирания водных растений, и обычно это бывают кусочки кварца или полевого шпата, запасы которых им требуется все время пополнять. Проглоченный же по ошибке мягкий кусочек свинца размалывается твердыми камешками, и частицы его растворяются пищеварительными соками, после чего свинец проникает в кровеносное русло и отравляет лебедей. По различным оценкам, в результате отравления свинцом в Англии ежегодно погибает от 2700 до 3500 лебедей. Бывает, что и у людей, съевших убитую свинцовой дробью дичь, появляются симптомы свинцового отравления (Эйхлер В., 1993).

**Ртуть** – рассеянный элемент, концентрируется в сульфидных рудах. Небольшие количества ртути встречаются в самородном виде. Среднее содержание ртути ( $n \# 10^{-6} \%$ ): в земной коре – 8; в гранитном слое коры континентов – 3,3; в почве – 1; в отложениях – 4;

в сумме солей Мирового океана – 0,43; в золе растений – 25; в живой фитомассе – 0,5. Суммарное количество ртути в океане 206 млн т. Общее количество элемента в атмосфере 300 – 350 т, причем концентрация ртути над сушей на порядок выше, чем над океаном. Время жизни ртути в атмосфере примерно 10 суток. Из водной среды растворимые формы ртути выводятся в донные отложения, концентрируясь в небиогенных глинистых илах с периодом полного удаления  $n \# 10^4$  лет. Ртуть прочно фиксируется почвой, образуя комплексы с гуминовыми кислотами (период полувыведения ртути из почвы 250 лет).

Из 1 м<sup>3</sup> дождевой воды на Землю выпадает 200 мкг ртути, что за год составляет более 100 000 т. Это в 15 – 20 раз больше того количества, которое добывает человечество.

Основные области применения ртути – электротехническая и электрохимическая промышленности. Ртуть используется в качестве жидких электродов в ртутных выпрямителях тока. Другие применения ртути – лабораторные приборы, лекарственные препараты, фунгициды. Кроме того, ртуть используется при извлечении из руд благородных металлов, в частности золота; в качестве легирующей добавки; теплоносителя; катализатора в химической промышленности; при производстве амальгам; необрастающих красок; средств для предотвращения гниения древесины.

Ртуть – один из немногих металлов, который остается жидким при комнатной температуре. Хотя температура кипения ртути 357 °С, она очень летуча, а поэтому и опасна. В одном кубометре насыщенного воздуха при 25 °С содержится 20 мг ртути.

При вдыхании пары ртути хорошо адсорбируются и аккумулируются в мозге, почках, яичках. Острое отравление вызывает разрушение легких. В тканях организма элементная ртуть превращается в ион, который соединяется с молекулами, содержащими сульфгидрильные группы (SH-группы), в том числе и с макромолекулами белков. Хроническое отравление ртутью проявляется в постоянном нарушении нервной системы, вызывает усталость, а при более высоких уровнях отравления вызывает характерный ртутный тремор, когда мелкая дрожь каждые несколько минут прерывается весьма заметным трясением. Персонаж «Алисы в стране чудес» Льюиса Кэрролла сумасшедший Хаттер – яркий пример жертвы профессионального заболевания от отравления нитратом ртути Hg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, используемой при обработке меха.

Органические соединения ртути, такие как хлорид метилртути (CH<sub>3</sub>HgCl), высокотоксичны вследствие их летучести. В загрязненной воде, содержащей ртуть, микроорганизмы легко переводят неорганические соединения ртути в метилртуть (CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>). В организме рыб бо., льшая часть ртути находится именно в этой форме, которая может сохраняться годами. В организме человека период полувыведения ртути составляет от нескольких месяцев до нескольких лет. Токсический эффект может быть скрытым. Симптомы отравления могут проявиться лишь через несколько лет. Трагедия у бухты Минамата показала, что органические соединения ртути по характеру их токсичности следует рассматривать особо, и что в этом случае доминируют поражения головного мозга: на это указывает не только столь типичное для болезни Минамата ограничение полей зрения, вплоть до угрозы полной слепоты, но и нарушенная координация движений, из-за которой больные напоминают «дышащих деревянных кукол».

Соединения ртути, в том числе метилртуть, в значительных объемах попадают в водные объекты. Ртуть аккумулируется планктонными организмами, являющимися пищей для ракообразных, а последние поедаются рыбами. Щуки, выловленные в Балтийском море у побережья Швеции, содержали до 5,7 мг/кг метилртути, и когда этой рыбой кормили кошек, то они погибали от ртутного отравления через 2 – 3 месяца.

Наиболее известные примеры массового отравления ртутью были вызваны именно CH<sub>3</sub>Hg<sup>+</sup>. В 1953 г. в Японии у 121 жителя побережья в бухте Минамата было зафиксировано заболевание, сопровождавшееся ломотой в суставах, нарушением слуха и зрения (Бондарев Л. Г., 1976; Давыдова С. Г., 1991).

Это заболевание, вошедшее в литературу под названием «болезнь Минамата», закончилось смертью для почти трети больных. В 1959 г. удалось установить, что эта болезнь вызвана употреблением в пищу рыбы, отравленной ртутью в форме хлорида (CH<sub>3</sub>HgCl), сбрасываемого химическими предприятиями прямо в воды залива. Концентрация ртути была настолько велика, что рыба погибала; поедавшие эту рыбу птицы падали прямо в море,

а отведавшие отравленной пищи кошки передвигались, «кружась и подпрыгивая, коллапсируя». К 1954 г. популяция кошек в этих местах заметно снизилась. Однако до 1959 г. никаких замеров ртутного загрязнения вод залива в этом районе не проводилось (мониторинг отсутствовал).

Удалось доказать, что загрязнение залива ртутью началось еще в 1947 г. Интенсивное расследование позволило установить, что на ацетиленовом производстве ртутные отходы сбрасывались в реку, впадающую в бухту Минамата. При этом ртуть, о чем первоначально и не подозревали, микробиологическим путем превращалась в метилртуть, которая через планктон, моллюсков и рыб в конце концов попадала в пищу. В этом цикле ртуть постепенно концентрировалась и в конце пищевой цепи, дойдя до человека, достигала токсической концентрации. Подобного рода биоаккумуляция возможна только тогда, когда загрязняющее вещество поступает в организм быстрее, чем выводится из него. Но вплоть до 1968 г. сбрасывание стоков в залив не было приостановлено.

Особо подчеркнем, что подобные вещества представляют опасность для организмов вследствие их устойчивости и липофильности (взаимодействия с жирами), обуславливающими большой период полувыведения (время, в течение которого выделяется или разрушается половина усвоенного организмом вещества). Для большинства тканей организма человека период полувыведения ртути 70 – 80 дней.

Исследования показали, что бактерии в донном иле озер и рек, в слизи, покрывающей тела рыб, а также в слизи рыбьего желудка способны превращать неорганические соединения ртути в метилртуть. Часть ртути, попавшей в залив Минамата, уже была в форме метилртути, но гораздо большая доля последней была образована бактериями.

Для человека болезнь Минамата начинается с онемения конечностей и лица, нарушения чувствительности кожи и двигательной активности рук, к примеру при письме. Затем нарушается координация движений, наблюдаются слабость, дрожь и неуверенность походки, а также нарушения речи, слуха, зрения. И на заключительной стадии – общий паралич, деформация конечностей, особенно пальцев, затрудненное глотание, конвульсии и смерть. Трагично то, что дети, рожденные у мало пострадавших матерей, становились идиотами или погибали от церебрального паралича.

Печальный японский опыт был грозным предостережением. Встревоженная Швеция, в которой погибло от отравления ртутью множество птиц, проверила свою ихтиофауну. Результаты оказались неутешительными. Если в водах Северного и Балтийского морей содержание ртути в рыбах составляло 0,1 мг/кг или меньше, то в рыбах внутренних водоемов содержание ртути доходило до 9,6 мг/кг. Чаще всего повышенные концентрации ртути наблюдались у шук и окуней. Ртуть попадала в озера с отходами целлюлозно-бумажного производства.

Другой пример, связанный с отравлением ртутью. Ирак закупил у Мексики протравленное метилртутью зерно в качестве посевного материала. Однако местное население использовало это зерно для выпечки хлеба. В результате было госпитализировано 6530 из них 495 человек погибли (1971 – 1972 гг.). Симптомы были те же, что и при болезни Минамата.

Прием всего лишь одного грамма ртутной соли приводит к летальному исходу.

**Кадмий** относится к редким, рассеянным элементам. Он содержится в виде изоморфной примеси во многих минералах и всегда в минералах цинка. Содержание в земной коре, почве и природных водах колеблется от  $n \# 10^{-5}$  до  $n \# 10^{-6} \%$ , в растениях —  $n \# 10^{-4} \%$  от массы сухого вещества.

Кадмий применяется в ядерной энергетике для изготовления регулирующих, компенсационных и аварийных стержней атомных реакторов, в гальваностегии (антикоррозионные и декоративные покрытия). Он входит в состав некоторых сплавов: для припоев, при изго-

товлении подшипников, для типографских клише, электродов сварочных машин для легкоплавких, драгоценных (с серебром и золотом) и других сплавов; используется в производстве полупроводников; никель-кадмиевых аккумуляторов. Соединения кадмия входят в состав ряда пигментов, катализаторов, пиротехнических составов, стабилизаторов, лазерных материалов.

Антропогенные источники поступления кадмия в окружающую среду разделяют на две группы: локальные выбросы, связанные с промышленными комплексами, производящими или использующими кадмий; и диффузно рассеянные по Земле источники разных степеней мощности (тепловые энергетические установки, моторы, минеральные удобрения, табачный дым). Для справки отметим, что в одной сигарете содержится примерно 2 нг кадмия. Это означает, что у курильщика, выкуривающего одну пачку сигарет в день, в 2 раза по сравнению с некурящим увеличен уровень кадмия в печени и почках. Антропогенная эмиссия кадмия в биосферу в несколько раз превышает природную. Так, в воздушную среду ежегодно поступает около 9000 т кадмия, причем 7700 т (то есть более 85 %) – в результате деятельности человека. Только в Балтийское море ежегодно поступает 200 т кадмия, в том числе 45 % – извоздуха. Особенно резко выражено загрязнение кадмием водоемов и почвы в районах размещения горнометаллургических комбинатов и предприятий по добыче и переработке цинковой руды. Загрязнение воздуха и поверхности почвы вызывает кадмий, содержащийся в выхлопных газах автомашин и тракторов. Оседание кадмиевых аэрозолей на почву дополняется внесением кадмия в почву сельскохозяйственных угодий с минеральными удобрениями – суперфосфатом, фосфатом калия и селитрой. Велико содержание кадмия в навозе, обусловленное следующей цепью переходов:

**воздух → почва → растения → травоядные → навоз**

Загрязнение почвы кадмием сохраняется длительное время после прекращения его поступления. Так, в Англии, на территории, примыкающей к старинным плавильным печам, не функционирующим со средних веков, концентрация кадмия оказалась в сотни раз выше фоновых концентраций.

Ежедневно с пищей, водой и воздухом в организм поступает до 0,2 мг кадмия. При этом бо́льшая часть поступает с пищей, меньшая с водой и воздухом. К характерным болезням горожан, связанных с поступлением кадмия, относятся: гипертония, ишемическая болезнь сердца, почечная недостаточность. Курильщики, занятые на производстве с использованием кадмия, рискуют заболеть эмфиземой легких, а некурящие – бронхитами, фарингитами и другими заболеваниями органов дыхания. Наиболее серьезным последствием интоксикации кадмием является развитие почечной недостаточности.

Особо подчеркнем, что кадмий опасен в любой форме (30 – 40 мг могут оказаться смертельными). Поэтому даже питье лимонада из сосудов, материал которых содержит кадмий, чревато опасностью. Из организма кадмий выводится очень медленно (примерно 0,1 % в сутки), вследствие чего может происходить хроническое отравление. Самые ранние симптомы хронического отравления кадмием – белок в моче, дисфункция половых органов, нарушение нервной системы, острые костные боли в спине и ногах.

Известна история, как цинковый рудник в Японии загрязнил речку Дзинцу. Около 150 человек умерло от атрофии костного скелета. Эта трагедия вошла в историю отравлений тяжелыми металлами под названием «болезнь итаи-итаи» (японский эквивалент выражения «ох-ох»). Название болезни происходит от боли в спине и ногах, сопровождающейся декальцификацией скелета (обычно у старых женщин), которое приводит к ломкости костей (известен случай с 72 переломами у одного человека). Болезнь протекает с деформацией скелета, снижением роста, тяжелыми болями в пояснице, в мышцах ног, утиной походкой,

легкостью возникновения переломов при самых незначительных напряжениях, например переломы ребер при кашле. Это заболевание приводит к смерти. В Японии оно могло возникнуть из-за употребления воды, загрязненной кадмием, непосредственно при питье или зерна (особенно риса), которое при выращивании поливали водой в течение многих лет.

В США случаи заболевания итаи-итаи имели место в связи с потреблением сахарного горошка, который содержал б.,ольшую концентрацию кадмия.

Количество кадмия, попадающего в организм человека, зависит не только от употребления им кадмийсодержащих пищевых продуктов, но и в значительной степени от качества его диеты. В частности, даже весьма незначительная недостаточность железа может заметно увеличить аккумуляцию кадмия. Именно поэтому женщины, которые в результате менструаций регулярно теряют вместе с кровью железо, более подвержены отравлению кадмием, чем мужчины. Токсические эффекты кадмия в водных объектах широко варьируются в зависимости от вида организма, концентрации, температуры среды, жесткости воды и наличия других металлов. Установлено, что токсическому действию кадмия наиболее подвержены водные организмы в эмбриональной стадии развития. Исследования на гольянах и других видах рыб показали тератогенное действие соединений кадмия, выражающееся в разнообразных уродствах.

**Мышьяк** – полуметалл. Его содержание в земной коре (кроме геохимических зон) составляет  $1 \cdot 10^{-4}$ –  $1 \cdot 10^{-3}$  %. В окружающей среде мышьяк находится в виде разнообразных химически устойчивых форм. Его два главных состояния окисления: As(III) и As(V). В природе распространен пятивалентный мышьяк в виде разнообразных неорганических соединений, хотя и трехвалентный мышьяк легко обнаруживается в воде, особенно в анаэробных условиях.

В естественных условиях соединения мышьяка поступают в окружающую среду при извержении вулканов и ветровой эрозии почвы. Антропогенные источники поступления мышьяка в окружающую среду – добыча и переработка мышьяксодержащих руд, пирометаллургия, сжигание природных видов топлива (каменного угля, сланцев, нефти, торфа), а также производство и использование суперфосфатов, содержащих мышьяк ядохимикатов, препаратов и антисептиков. Металлический мышьяк применяется только в сплавах (с медью, свинцом); входит в состав некоторых антифрикционных и типографских сплавов. Хлорид мышьяка (III) используется в производстве фармацевтических препаратов и для уничтожения личинок комаров.

Загрязнение водной среды мышьяком возможно при длительном контакте природных вод с отвалами на основе не утилизируемых твердых мышьяксодержащих отходов. Отходы, складываемые на открытых площадках без спецзахоронения или замуровываемые в глиняные траншеи и котлованы, представляют собой мощные источники загрязнения почвы, воды и атмосферного воздуха. Применение мышьяксодержащих пестицидов в сельском хозяйстве приводит к загрязнению почв.

Мышьяк уже долгое время является предметом токсикологических исследований. Эти исследования проводились из-за частых случаев его использования в качестве средства для убийства и самоубийства, из-за его употребления в качестве пестицида в садах и виноградниках, как отравляющего вещества кожно-нарывного действия в качестве химического оружия. Токсические эффекты соединений мышьяка хорошо и достаточно давно известны. Напомним историю смерти Наполеона, погибшего на острове Святой Елены от хронического отравления мышьяком. Об этом свидетельствовали результаты анализов останков императора. Другой пример – «рак виноградарей», еще в позапрошлом веке использовавших препараты мышьяка для опрыскивания виноградников.

Механизмы токсического действия мышьяка множественны. Это и нарушение тканевого дыхания, и дегенеративные и некротические процессы в тканях, и тератогенные

эффекты (у женщин, подвергавшихся во время беременности экспозиции к мышьяку, часто рождаются дети с низким весом, имеют место различные уродства, а также высока частота выкидышей). Спустя значительное время после контакта с мышьяком, может проявиться его канцерогенное действие. Причем, кроме производственных условий, главные пути поступления мышьяка в организм человека – мышьяксодержащие лекарства, пестициды и питьевая вода. В случае сильного отравления основным признаком является сильное нарушение желудочно-кишечного тракта, сопровождаемое спазмами и диареей, и эти эффекты проявляются почти немедленно.

Описаны случаи массового рака кожи среди жителей провинции Кордоба (Аргентина) и острова Тайвань, где население в течение 60 лет использовало питьевую воду с высоким содержанием мышьяка. Мышьяк включен в группу безусловных канцерогенов для человека, поскольку вызывает рак легких и кожи.

Тяжелые металлы относятся к числу важнейших факторов, обуславливающих загрязнение водных объектов. Поступление в воду тяжелых металлов связано с деятельностью многих отраслей промышленности (табл. 1.2).

Таблица 1.2

**Отрасли промышленности, загрязняющие природную среду тяжелыми металлами**

Название отрасли	Cd	Cr	Cu	Hg	Pb	Ni	Sn	Zn
Целлюлозно-бумажная промышленность	-	+	+	+	+	+	-	+
Горно-добывающая промышленность	+	+	-	+	+	-	+	+
Производство хлора и щелочей	+	+	-	+	+	-	+	+
Производство удобрений	+	+	+	+	+	+	-	+
Очистка нефти	+	+	+	-	+	+	-	+
Производство стали	+	+	+	+	+	+	+	+
Цветная металлургия	-	+	+	+	+	-	-	+
Авто- и авиастроение	+	+	+	+	+	-	+	+
Стекло, цемент, керамика	-	+	-	-	-	-	-	-
Текстильная промышленность	-	+	-	-	-	-	-	-
Кожевенная промышленность	-	+	-	-	-	-	-	-
Паросиловые установки	-	+	-	-	-	-	-	-

Особо отметим, что степень воздействия металлов на окружающую среду определяется формами их нахождения. После поступления в биосферу они подвергаются различным превращениям с изменением валентности и растворимости. Так, металлургические предприятия, тепло- и электростанции выбрасывают металлы преимущественно в нерастворимой форме, однако в ходе атмосферного переноса происходит постепенное их выщелачивание из минеральной матрицы аэрозольных частиц и переход в ионную, водорастворимую форму.

## 1.2. Полициклические ароматические углеводороды

Известно большое количество полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) (нафталин, антрацен, пирен, хризен, фенантрен, бенз(а)антрацен и др.). В табл. 1.3 приведены некоторые характеристики наиболее изученных ПАУ.

Таблица 1.3

### Характеристики полициклических ароматических углеводородов

ПАУ	Брутто-формула	Число колец	Молекулярная масса, а. е. м.	lgK <sub>OW</sub>
Нафталин	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>	2	128,2	3,37
Фенантрен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,2	4,57
Антрацен	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>	3	178,2	4,54
9-Метилантрацен	C <sub>15</sub> H <sub>12</sub>	3	192,3	5,12
Пирен	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>	4	202,3	5,18
Бенз(а)антрацен	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>	4	228,3	5,91
Перилен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,3	6,06
Бенз(а)пирен	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>	5	252,3	6,04

Примечание. K<sub>ow</sub> – коэффициент распределения в системе н-октанол – вода.

Соединения этой группы встречаются практически во всех сферах окружающей человека среды. Установлено, что ПАУ возникают как продукт абиотического происхождения в результате вулканической деятельности. Так, при исследовании образцов вулканического пепла были обнаружены различные (но отличающиеся, как правило, не более чем на один порядок) уровни содержания ПАУ. Например, в пепле вулкана Тятя (остров Кунашир) концентрация бенз(а)пирена (БП) составляла до 0,4 мкг/кг, а вулкана Плоский Толбачик (полуостров Камчатка) – до 5,5 – 6,1 мкг/кг. Было подсчитано, что при современном уровне вулканической активности ежегодно в биосферу Земли поступает до 24 т БП с пеплом вулканов и, по-видимому, от нескольких десятков до сотен тонн с лавой.

Другой природный источник ПАУ – процессы нефте-, угле- и сланцеобразования. Экспериментально доказана и возможность синтеза ПАУ различными микроорганизмами и растениями; этим путем в биосферу поступает ежегодно до 1000 т БП. Если современный фоновый уровень ПАУ практически совпадает с природным, существующим на протяжении тысячелетий (что подтверждено определением БП в пробах почв из зон вечной мерзлоты), то антропогенное загрязнение среды этими соединениями многократно его превышает.

ПАУ образуются главным образом в процессе горения самых различных горючих материалов (уголь, древесина, сланцы, нефтепродукты) при температуре около 80 °С и свыше 500 °С. ПАУ попадают в атмосферу со смолистыми веществами (дымовые газы, копоть, сажа и т. д.), поступают в водоемы со стоками различных видов, атмосферными осадками, выбросами водного транспорта и т. д.

Основными антропогенными источниками ПАУ являются:

– стационарные, т. е. промышленные выбросы от коксохимических, металлургических, нефтеперерабатывающих и иных производств, а также отопительных систем и предприятий теплоэнергетики;

– передвижные, т. е. водный, наземный, в основном автомобильный, транспорт, авиация. Установлено, что только за 1 мин работы газотурбинный двигатель современного самолета выбрасывает в атмосферу 2 – 4 мг БП. Даже приблизительные расчеты показывают, что в атмосферу от этого источника поступает ежегодно более 5000 т БП.

Индикаторное значение для всех ПАУ имеет бенз(а)пирен (Худoley В. В., 1993; 1999). Это обусловлено следующими наблюдениями: 1) БП всегда находят там, где присутствуют другие ПАУ;

2) по сравнению с другими ПАУ именно БП обладает наибольшей стабильностью в окружающей среде; 3) БП отличается наиболее выраженной биологической, в частности канцерогенной, активностью; 4) существующие физико-химические методы индикации БП в различных средах являются наиболее чувствительными среди методов определения ПАУ. БП идентифицирован в табачном дыме (20 – 40 мкг/сигарету), дыме марихуаны (29 нг/сигарету), городском воздухе (0,05 – 74 нг/м<sup>3</sup>), выхлопах дизельных двигателей (2 – 170 мкг/кг экстракта), отработанных машинных маслах (5,2 – 35,1 мг/кг), загрязнениях водоемов (0,2 – 13 000 нг/л), чае (3,9 – 21,3 мкг/кг), кулинарных продуктах. В табл. 1.4 приведены данные о современном фоновом уровне бенз(а)пирена в биосфере.

Таблица 1.4

**Современный фоновый уровень бенз(а)пирена в биосфере**

Объект изучения	Содержание БП, мкг/кг сухого вещества
Атмосферный воздух, мкг/м <sup>3</sup> :	
над континентом	0,0001–0,0005
над океаном	0,00001
Почва	До 1–5
Растительность	До 1–5
Пресноводные водоемы:	
вода, мкг/л	0,0001
донный песок	До 1–3
водные растения	До 1–3

### 1.3. Хлорорганические пестициды

С ростом населения Земли стало ясно, что обеспечение его продуктами питания немисливо без перехода к интенсивному сельскохозяйственному производству, предполагающему широкое использование не только удобрений, но и средств защиты растений от различных болезней и вредителей, а также сорняков. В этом плане большие надежды возлагались на искусственные химические препараты, получившие название пестицидов. Пестициды (*pestis* – зараза, *caedo* – убивать) – общепринятое собирательное название химических средств защиты растений. Они используются для борьбы с сорняками, вредителями, грибковыми заболеваниями и другими болезнями сельскохозяйственных растений, кустарников и деревьев. Их применение наиболее интенсивными темпами началось в 1940-х гг.

Особо эффективными средствами борьбы с насекомыми-вредителями оказались хлорорганические соединения алифатического и ароматического рядов. Некоторые из них были известны уже довольно давно, однако пестицидные свойства их были выявлены лишь в 1930 – 1940-х гг. Среди этих соединений особое значение имеют гексахлорциклогексан (линдан,  $\alpha$ -ГХЦГ), ДДТ (4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан) и его метаболиты ДДЕ (4,4'-дихлордифенилхлорметилметан) и ДДД (4,4'-дихлордифенилдихлорметилметан), гексахлорбензол и некоторые другие.

ДДТ впервые был синтезирован в 1873 г. в Швейцарии, но официально запатентован Паулем Мюллером только в 1939 г. К этому времени удалось выявить высокую инсектицидную активность ДДТ. В продажу ядохимикат поступил в 1942 г. Во Второй мировой войне препарат был успешно использован союзниками для уничтожения комаров и вшей, что позволило предупредить эпидемии сыпного тифа и малярии. В 1948 г. швейцарский ученый П. Мюллер получил Нобелевскую премию «за открытие высокой эффективности ДДТ как контактного яда». В последующие годы использование препарата в сельском хозяйстве позволило резко повысить урожайность многих культур (Головкин А. И. [и др.], 1999).

Несмотря на то что в большинстве стран применение ДДТ сейчас запрещено законом и содержание этого вещества в биосфере начало снижаться (период полупревращения ДДТ в окружающей среде около 20 лет), ДДТ встречается всюду: в материнском молоке, в жире байкальских тюленей и у пингвинов Антарктиды. Кроме того, появились устойчивые к ДДТ линии насекомых, выдерживающие даже десятикратные дозы препарата. Поэтому уже более тридцати лет в большинстве стран мира применение ДДТ запрещено (первой была Швеция, запретившая этот инсектицид в 1969 г.). Однако ВОЗ не запретила ДДТ, но уже давно не финансирует его закупки развивающимися странами. Всемирный банк не дает кредитов странам, которые еще применяют это вещество.

Пестициды могут поступать в организм человека при хранении, транспортировке и применении, а также в случае загрязнения воздуха, воды и пищевых продуктов. Некоторые препараты, например дефолиант 2,4,5-Т (дефолианты – химические препараты, применяемые для предуборочного удаления листьев с целью механизации уборочных работ, а также удаления листьев перед пересадкой плодовых и других деревьев), применявшийся во Вьетнаме, способны накапливаться в организме человека, вызывая повреждение печени, сходное с раковой опухолью, либо оказывая влияние на наследственность, подобное радиационному воздействию. В табл. 1.5 приведены некоторые характеристики хлорорганических пестицидов (ХОП).

Вместе с сельскохозяйственными продуктами пестициды попадают в организм человека и приводят к тяжелым заболеваниям. Более того, эти вещества, попадая в организм животных, делают их весьма агрессивными. Известны случаи нападения на людей ворон,

отравившихся пестицидами. Чайки, отравившиеся пестицидами, перестают бояться людей (Рянжин С. В., 2006).

Таблица 1.5

**Характеристики хлорорганических пестицидов**

Пестицид	Брутто-формула	Молекулярная масса, а.е.м.	lgK <sub>OW</sub>
α-ГХЦГ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	290,9	3,85
Альдрин	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub>	365	5,66
Диэлдрин	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>6</sub> O	380,8	5,16
ДДТ	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>	354,5	5,97
ДДЕ	C <sub>14</sub> H <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub>	318	5,69
ДДД	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>4</sub>	320	6,02
Хлордан	C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>8</sub>	409,8	6,00
Токсафен	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> Cl <sub>8</sub>	413,8	5,50
Гексахлорбензол	C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub>	284,8	5,66

## 1.4. Полихлорированные бифенилы

Полихлорированные бифенилы (ПХБ) впервые были синтезированы в 1877 г., но нашли свое применение только в самом конце 1920-х гг. в качестве диэлектрических жидкостей (в конденсаторах и силовых трансформаторах), теплоносителей, гидравлических масел, добавок к краскам и т. п. Широкое использование ПХБ обусловлено их химической устойчивостью, низкой летучестью и хорошими изоляционными свойствами.

ПХБ являются производными бифенила, атомы водорода которого частично или полностью замещены на атомы хлора. Хлорирование бифенила, имеющего десять положений для замещения хлором, приводит к образованию 209 индивидуальных соединений.

ПХБ при обычных для окружающей среды температурах характеризуются малой величиной давления насыщенного пара. Однако нанесенные на поверхность почвы и растений эти соединения частично переходят в газовую фазу. Кроме прямого испарения с поверхности необходимо учитывать также и переход их в атмосферу в результате выветривания (ветровой эрозии) почв. В парообразном состоянии и в составе аэрозолей персистентные соединения переносятся на значительные расстояния, поэтому в настоящее время загрязнение континентальных экосистем ПХБ носит глобальный характер.

По предварительным оценкам к настоящему времени во всем мире произведено более 1,2 млн т ПХБ, из них примерно 35 % поступило в окружающую среду и лишь 4 % подверглось разложению. Уже к середине 1960-х гг. загрязнение окружающей среды ПХБ достигло такого уровня, что они были зарегистрированы в экстрактах из тканей рыб и диких животных. Эти соединения были обнаружены в воздухе и воде Саргассова моря и Мексиканского залива. В настоящее время ПХБ с полным основанием можно отнести к глобальным загрязняющим веществам окружающей среды: их присутствие зафиксировано в различных, порою весьма удаленных от промышленных зон, районах планеты. В частности, о глобальном характере загрязнения свидетельствует обнаружение ПХБ в Арктике, центральных районах Индийского океана и в Антарктике. Исследования показали, что ответственными за появление этих соединений в отдаленных районах являются процессы атмосферного переноса. Последующие токсикологические исследования выявили почти полную идентичность поведения ПХБ и хлорорганических пестицидов (ХОП), являющихся биоцидами. Все это вместе взятое послужило поводом для детального изучения свойств, поведения и распространения ПХБ и анализа их количеств в объектах окружающей среды.

*Таблица 1.6*

### **Характеристики бифенила и полихлорированных бифенилов**

Соединение	Молекулярная масса, а. е. м.	Растворимость в воде, г/м <sup>3</sup>	IgK <sub>ow</sub>
Бифенил	154,2	7	3,90
2-Хлорбифенил	188,7	5,5	4,30
2,5-Дихлорбифенил	223,1	2	5,10
2,4,5-Трихлорбифенил	257,5	0,14	5,60
3,3',4,4'-Тетрахлорбифенил	292,0	0,001	6,50
2,2',4,5,5'-Пентахлорбифенил	326,4	0,01	6,40
2,2',3,3',4,4'-Гексахлорбифенил	360,9	0,0006	7,00
2,2',3,3',5,5',6,6'-Октахлорбифенил	429,7	0,0003	7,10
2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-Декахлорбифенил	498,7	1,00 · 10 <sup>-6</sup>	8,26

В 1960-е гг. фирма «Daw Chemical» финансировала так называемые «научные исследования», в ходе которых на кожу заключенных наносили диоксины. В это же время было обнаружено негативное воздействие ПХБ на развитие и репродуктивную систему рыбоядных птиц (Великие Американские озера, Саргассово море). Наиболее масштабные инциденты эколого-зависимых заболеваний, связанных с попаданием в среду ПХБ, произошли в Японии и на Тайване. В 1968 г. в Юго-Западной Японии (деревня Ю-Шо) была зарегистрирована массовая вспышка отравления после употребления в пищу коммерческого рисового масла, которое случайно было загрязнено ПХБ, полихлорированными фуранами и кватерфенилами в результате протечки теплообменника. Пострадало 1786 человек. Это отравление получило название «болезнь Ю-Шо», или «масляная болезнь». Аналогичный случай позже имел место на о. Тайвань, где в 1979 г. пострададо около 2600 жителей области Ю-Ченг из-за загрязнения риса ПХБ (Худолей В. В. [и др.], 2002). Некоторые физико-химические характеристики бифенила и его хлорированных производных приведены в табл. 1.6.

## 1.5. Диоксин и диоксиноподобные соединения

Другая группа приоритетных хлорорганических соединений – полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (ПХДД) и многочисленная группа диоксиноподобных соединений. Это чужеродные живым организмам вещества (ксенобиотики), поступающие в живую и неживую природу с продукцией или отходами многих технологических производств.

История «знакомства» с ПХДД восходит к 1930-м гг., когда развитие ширококомасштабного производства и применения полихлорфенолов привело к появлению массовых профессиональных заболеваний хлоракне (рецидивирующее воспаление сальных желез), хотя само это заболевание известно с 1899 г. География распространения хлоракне значительно расширилась в 1940 – 1950-е гг. в связи с развитием во многих странах крупнотоннажного производства 2,4,5-трихлорфенола (ТХФ), а также получаемых из него 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты (дефолианта 2,4,5-Т), антибактериального препарата гексахлорфена и др. Описаны многочисленные случаи острого отравления персонала таких предприятий, в том числе в результате аварий, первая из которых произошла в США в 1949 г. Источником поражений оказался 2,3,7,8-тетрахлордибензо-*n*-диоксин, образующийся в виде микропримеси при промышленном получении 2,4,5-ТХФ.

Одновременно с 2,3,7,8-ТХДД в качестве хлоракнегенного фактора был назван и 2,3,7,8-тетрахлордибензофуран. Особое внимание этот ксенобиотик привлек как микропримесь к полихлорбифенилам, широко используемым в качестве жидких диэлектриков, теплоносителей, гидравлических жидкостей и т. д.

Во второй половине 1970-х гг. стало ясно, что опасность диоксинов как суперэкоксикантов приобрела общепланетарные масштабы. В эти годы в химической экологии возник хемосферный подход к проблеме, рассматривающий живые организмы в контексте их взаимодействия со всей совокупностью непрерывно влияющих на них химических факторов. В целом диоксиновая проблема в силу своей сложности и многообразия сложилась как сугубо междисциплинарная, новые грани которой могут возникать с самой неожиданной стороны. Одним из проявлений этого аспекта стало обнаружение диоксинов в выбросах мусоросжигательных печей в 1977 г., а также в продукции и выбросах целлюлозно-бумажной, металлургической и нефтеперерабатывающей промышленности во второй половине 1980-х гг.

Тому, что диоксиновая опасность оказалась в последние десятилетия в центре внимания международного сообщества, в немалой степени способствовало активное освещение в печати материалов двух крупномасштабных событий 1960 – 1970-х гг.

Одним из них явилась война США во Вьетнаме, во время которой на территории Южного Вьетнама в течение 1962 – 1971 гг. применялось несколько гербицидных рецептур. В рамках боевых действий было распылено около 57 тыс. т только рецептуры «*Agent Orange*», содержащей в виде микропримеси около 170 кг 2,3,7,8-ТХДД. Появились сообщения о массовых поражениях населения, а также участников войны – американских и австралийских. Был обнаружен негативный эффект микропримесей гербицида на детородные функции женщин, его мутагенное, тератогенное и эмбриотоксическое действие. Была, наконец, осознана опасность отдаленных последствий поражения, в особенности подавления иммунной системы.

Другим событием оказалась промышленная авария в Севезо (Италия, июль 1976 г.) В отличие от других аварий, эта была осложнена тем, что вовлекла многочисленное население не связанное непосредственно с производством и не подозревавшее об опасности. Аварийному выбросу сотен тонн 2,4,5-ТХФ сопутствовал выброс 2,3,7,8-ТХДД и других ПХДД и ПХДФ. В зоне распространения ядовитого облака оказалось несколько тысяч близлежащих

поселков; в результате аварии пострадало не менее 500 человек (главным образом дети), погибли тысячи домашних животных.

А вот история, рассказанная Барри Коммонером – директором Центра биологии природных систем в Куинс (Нью-Йорк): 26 мая 1971 г. около 10 кубометров того, что считалось техническим маслом, было разбрызгано по грунту на находившемся неподалеку ипподроме, чтобы пыль не мешала скачкам. Три дня спустя ипподром был усеян трупами мертвых птиц, а еще через день заболели три лошади и наездник. К июню умерли 29 лошадей, 11 кошек и 4 собаки. В августе шестилетняя дочь одного из владельцев ипподрома была доставлена в детскую больницу Сент-Луиса с неясными тяжелыми симптомами почечного заболевания. Заболели еще несколько взрослых и детей. И только в августе 1974 г., после того как верхний слой земли на глубину 30 см был удален и вывезен, ипподром стал безопасен для людей, домашних животных и птиц.

Потребовалось три года работы лабораторий штата и правительства США, чтобы установить причину всех этих заболеваний и смертей. В грунте, взятом на ипподроме, был обнаружен диоксин в концентрации 30 – 53 части на миллион. В результате стало ясно, что «техническое масло» представляло собой химические отходы завода в Вероне, штат Миссури, где производился трихлорфенол – промежуточный продукт для получения 2,4,5-Т, гербицида «Оранжевый реагент», который распылялся в огромных количествах во время войны во Вьетнаме.

В 1985 г. Управление по охране окружающей среды США (EPA) опубликовало свою первую официальную оценку риска заболевания раком, вызванного воздействием диоксинов. На основании тестов на животных и соображений о возможных механизмах химической индукции рака было сделано заключение, что доза 0,006 пикограмм на 1 кг веса человека в день является предельно допустимой дозой для взрослого человека. Такая ежедневная доза приводит к риску возникновения рака с вероятностью один к миллиону в течение жизни. И, следовательно, диоксины должны рассматриваться как одни из наиболее потенциально опасных синтетических канцерогенных химических веществ. EPA установило, что люди подвергаются риску заболевания с шансами один на миллион, проживая вблизи участков грунта, уровень загрязнения которых составляет одну часть на миллиард (т. е. 1 г диоксинов находится в 1000 т грунта или в составе из 25 вагонов по 40 т грунта каждый). Когда выяснилось, что загрязнение грунта в Таймз Бич значительно превышает этот уровень, EPA решило эвакуировать весь город.

В регионах, где производят или широко используют диоксинсодержащие вещества, отмечен высокий уровень содержания диоксинов в грудном молоке женщин. Это приводит к тому, что огромное количество детей уже в раннем возрасте оказываются заболевшими хлоракне или болезнью Ю-Шо либо подвергаются риску пострадать от этих заболеваний в будущем. Кроме того, воздействие диоксинов на человека приводит к таким врожденным дефектам, как анэнцефалия (отсутствие головного мозга), «заячья губа» и некоторые другие. Высокое содержание диоксинов в грудном молоке вызывает так называемое «заболевание крови новорожденных». Из результатов исследований датских ученых стало очевидно, что именно диоксины приводят к уменьшению содержания в крови витамина К, необходимого для нормальной свертываемости крови (Киселев А. В., Худолей В. В., 1995).

В газовую фазу значительные количества хлорорганических соединений поступают при сжигании и пиролизе бытовых отходов и других видов топлива при относительно низких температурах (порядка 500 – 700 °С).

Среди важных физико-химических характеристик диоксинов отметим две. Во-первых, это высокая адгезионная способность по отношению к развитым поверхностям – частичкам почвы, золы, донных отложений. Данное свойство зависит, однако, от наличия в матрице других органических веществ. Во-вторых, это высокие коэффициенты распределения

в системе н-октанол – вода. В значительной степени эти два свойства определяют особенности поведения диоксинов в окружающей среде и их накопление в живых организмах. Некоторые характеристики полихлорированных дибензо-*n*-диоксинов (ПХДД) и полихлорированных дибензофуранов (ПХДФ) представлены в табл. 1.7.

Таблица 1.7

**Характеристики ПХДД и ПХДФ**

Соединение	Растворимость в воде при 25 °С, нг/л	lgK <sub>ow</sub>
1-Cl-ДД	417 000	5,30
2-Cl-ДД	278 000	4,94
2,3-Cl <sub>2</sub> -ДД	14 900	4,70
1,2,4-Cl <sub>3</sub> -ДД	8410	6,45
1,2,3,4-Cl <sub>4</sub> -ДД	630	5,77
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДД	19,3	7,02
1,2,3,4,7-Cl <sub>5</sub> -ДД	118	7,44
1,2,3,4,6,7,8-Cl <sub>7</sub> -ДД	2,4	8,20
Cl <sub>8</sub> -ДД	0,4	8,60
2,8-Cl <sub>2</sub> -ДФ	14 500	5,95
2,3,7,8-Cl <sub>4</sub> -ДФ	419	6,53
Cl <sub>8</sub> -ДФ	1,16	13,37

Для всех рассмотренных хлорорганических соединений характерны высокая степень гидрофобности, липофильности, персистентности и токсичности.

## 1.6. Фенолы

Фенолы отличаются от спиртов значительно более сильными кислотными свойствами. В водных растворах едких щелочей они образуют соли – феноляты, которые гидролизуются водой и разлагаются кислотами, образуя свободные фенолы. На воздухе фенолы постепенно окисляются. Фенолы отличаются значительным разнообразием – от практически нетоксичных до весьма токсичных. Часть одноатомных фенолов – сильные нейротоксины, поражают печень, почки, проникают через кожу; однако высшие члены ряда в производственных условиях мало опасны. Многоатомные фенолы при длительном поступлении в организм нарушают ферментативные процессы. Токсичность фенолов зависит от строения, положения и количества радикалов, от растворимости в воде и жирах (табл. 1.8).

Фенол применяется в химической промышленности в производстве фенолформальдегидных смол, клеев, лаков, фенолятов и многочисленных других химических продуктов; в фармацевтической промышленности – для получения антисептиков, антимикотических средств, дезинфицирующих средств и других лекарственных препаратов, в кожевенной промышленности в виде дубителей, в производстве СПАВ, средств защиты растений, душистых, взрывчатых веществ и красителей.

Таблица 1.8

Средние смертельные концентрации (ЛК<sub>50</sub>) фенолов для рыб (группы)

Вещество	ЛК <sub>50</sub> , ммоль/л
Фенол	331,1
2-Хлорфенол	104,7
3-Хлорфенол	61,7
3,5-Дихлорфенол	28,8
2,4-Дихлорфенол	36,3
2,3,5-Трихлорфенол	24,0
2,3,6-Трихлорфенол	67,6
2,4,5-Трихлорфенол	12,0
2,3,4,5-Тетрахлорфенол	10,0
Пентахлорфенол	2,88

Антропогенными источниками поступления фенола в окружающую среду являются промышленные сточные воды. В стоках заправочных станций аэропортов содержание фенола достигает 400 мг/л, производств переработки и сухой перегонки древесины – 5500

и 22 000 мг/л соответственно. При газификации бурого угля, сланца, каменного угля, торфа сточные воды содержат фенол в концентрациях 100 – 10 800 мг/л. В сточных водах производства различных пластмасс содержится 2000 – 30 000 мг/л (для фенолформальдегидных смол отмечен уровень 20 000 мг/л), в коксохимии 6700 – 150 000 мг/л.

## 1.7. Синтетические поверхностно-активные вещества

За последние более чем 50 лет появилась большая группа органических соединений, которые создали дополнительную проблему, связанную с загрязнением вод: это синтетические поверхностно-активные вещества, или детергенты.

Синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ) – это вещества, способные адсорбироваться на поверхностях раздела фаз и вследствие этого понижать их поверхностную энергию (поверхностное натяжение). В водных растворах этой способностью в той или иной степени обладает большинство органических соединений, молекулы которых имеют дифильное строение, т. е. содержат наряду с полярными (функциональными) гидрофильными группами также углеводородные радикалы. Однако в более узком смысле слова к поверхностно-активным относят те из органических веществ, которые проявляют особенно резко выраженную способность к адсорбции из той или иной среды (обычно из водных растворов) на границах жидкость – воздух (пар), жидкость 1 – жидкость 2 или жидкость – твердое тело.

Широкое применение синтетических поверхностно-активных веществ обусловлено, с одной стороны, успехами современной синтетической органической химии, а с другой, – технико-экономической эффективностью этих веществ.

Области применения СПАВ в виде малых добавок исключительно многообразны. Они используются в текстильной промышленности (смачиватели, эгалзаторы при крашении, основные компоненты моющих средств), в сельском хозяйстве (стабилизаторы водных дисперсий пестицидов, смачиватели), в технологии добычи и переработки нефти (деэмульгаторы нефтяных эмульсий, добавки для увеличения нефтеотдачи), при флотационном обогащении руд (флотореагенты), в горном деле (понижители твердости, добавки к глинистым растворам при бурении), в производстве бетона и строительных материалов (пластификаторы цементных растворов), в металлообрабатывающей промышленности (добавки к смазочно-охлаждающим жидкостям), в технологии переработки полимерных материалов (гидрофобизаторы пигментов лакокрасочных систем и наполнителей резин), а также во многих областях технологии для получения высокоустойчивых технически важных дисперсных систем: эмульсий, пен, суспензий, структурированных смазок и т. д.

Структура СПАВ позволяет классифицировать их по четырем основным классам: анионактивные, катионактивные, неионогенные и амфотерные.

Возросшая потребность в СПАВ на промышленных предприятиях, а также их использование в быту, прежде всего при стирке, привели к большим скоплениям пены в руслах рек и в водоемах. Эта пена препятствует судоходству, а токсичность СПАВ приводит к массовой гибели рыбы. Незначительная концентрация СПАВ 0,05 – 0,1 мг/л в речной воде достаточна, чтобы активизировать токсичные вещества, адсорбированные на донных осадках. Кроме того, просачивание в почву и в скопления отбросов вод, содержащих СПАВ, также может приводить к активизации токсичных продуктов. В этом таится большая угроза для грунтовых вод.

Характерным признаком присутствия детергентов в воде является слой пены, который скапливается там, где течение реки задерживается плотинами, запрудами, шлюзами и другими перегораживающими устройствами. Способность к пенообразованию проявляется у большинства СПАВ уже при концентрации 1 – 2 мг/л и не устраняется в процессе очистки сточных вод. Поступая в водные объекты, пена распространяется на значительные расстояния, осаждается на берегах, разносится ветром. Присутствие СПАВ резко ухудшает органолептические свойства воды: уже при концентрациях СПАВ 1 – 3 мг/л вода приобретает неприятный вкус и запах, интенсивность которых зависит от химической структуры СПАВ.

Более того, присутствие в воде СПАВ снижает ее способность насыщаться кислородом. Так, на равнинных реках уже при концентрации СПАВ 1 мг/л интенсивность аэрации может снизиться на 60 %.

Присутствие СПАВ в воде обуславливает так называемый «эффект перераспределения». Суть этого эффекта заключается в том, что в пленке СПАВ концентрируются очень многие загрязняющие вещества и патогенные микроорганизмы. При этом многие вещества становятся существенно более токсичными. Так, среднесмертельная доза гептахлора, например, снижается в 9 раз, метафоса и карбофоса – в 5 раз, гранозана – в 8 раз. Токсическое действие приоритетных химических загрязняющих веществ в условиях перераспределения определяется, прежде всего, особенностями их химической структуры. Перераспределение бактериальных и вирусных загрязнителей в водной среде сопровождается повышением степени вирулентности по сравнению с исходными культурами и в этом смысле представляет потенциальную угрозу для здоровья населения. Многие патогенные микроорганизмы в 2 – 8 раз оказываются более вирулентными (лат. *virulentus* – ядовитый). Именно в результате эффекта перераспределения образующийся поверхностный слой «перехватывает» фотоны света и тем самым тормозит фотосинтез, снижая образование первичной продукции.

В конце 1960 – начале 1970-х гг. возникла новая проблема, отчасти связанная с широким использованием моющих средств. Речь идет об эвтрофикации (старении) водных объектов (озер, водохранилищ, морей). Эвтрофикацию обычно относят к загрязнениям окружающей среды, хотя процесс этот естественный. Если под загрязнением окружающей среды понимается выброс в водоемы, атмосферу или почву веществ, вредных для растительного и животного мира, то эвтрофикация, напротив, вызывает избыточное накопление необходимых для жизни веществ, например нитратов и фосфатов. Фосфаты, используемые в моющих средствах, участвуют в питании растений. Когда богатые фосфатами сточные воды попадают в озеро, начинается ускоренный рост водорослей и других водных растений. При этом расходуется кислород, растворенный в водоеме. Озеро «задыхается», и от недостатка кислорода может погибнуть рыба. Отходы жизнедеятельности человека и животных также способствуют эвтрофикации водоемов. Основной же вклад вносят удобрения, смываемые с сельскохозяйственных угодий.

Моющие средства – не единственный источник фосфатов в водных объектах, а фосфаты – не единственная причина эвтрофикации, тем не менее, предпринимаются меры по замене фосфатов в составе детергентов, в частности нитрилтриацетатом.

## 1.8. Нефть и нефтепродукты

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и их производных. Каждое из этих соединений может рассматриваться как самостоятельное загрязняющее вещество. В состав нефти входит свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих 83 – 87 % углерода, 12 – 14 % водорода, 0,5 – 6,0 % серы, 0,02 – 1,7 % азота и 0,005 – 3,6 % кислорода и небольшую примесь минеральных соединений.

Нефть разных месторождений содержит одни и те же химические компоненты, но может различаться соотношением парафинов, циклопарафинов, ароматических и нафтеноароматических углеводородов. В жидких углеводородах нефти растворены смолисто-асфальтеновые высокомолекулярные соединения, содержащие до 88 % углерода, около 10 % водорода и до 14 % гетероатомов.

Для оценки нефти как загрязняющего вещества природной среды обычно используют следующие признаки: содержание легких фракций (температура кипения менее 200 °С); содержание парафинов; содержание серы.

Легкие фракции нефти обладают повышенной токсичностью, но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Напротив, парафины не оказывают сильного токсического воздействия на почвенную биоту или планктон и бентос морей и океанов, но благодаря высокой температуре отвердевания существенно влияют на физические свойства почвы. Содержание серы свидетельствует о степени опасности сероводородного загрязнения почв и поверхностных вод.

В настоящее время нефть – самое распространенное вещество, загрязняющее природные воды. Только в Мировой океан ежегодно поступает 11 – 16 млн т нефти.

Нефтепродукты попадают в гидросферу при транспортировке, особенно при авариях танкеров, при наземной и подводной разработках нефтяных месторождений, с речным и прямым стоком (терригенный сток), в результате атмосферного переноса. Почти половина попадающей в природные воды нефти связана с ее транспортировкой и добычей на шельфе. Наибольшие потери нефти связаны с ее транспортировкой из районов добычи. Аварийные ситуации, слив за борт танкерами промывочных и балластных вод – все это обуславливает присутствие постоянных полей загрязнений на трассах морских путей.

Одна из крупных аварий произошла у берегов Аляски 24 марта 1989 г., когда американский танкер «Эксон Валдиз» с грузом аляскинской нефти сел на риф примерно в 25 милях от суши и получил большую пробоину. В результате в пролив Принца Уильяма-Саунда вытекло свыше 45 тыс. т нефти (90 % от ее общего количества, находившегося в танкере). Огромное пятно растеклось на расстояние в 50 миль от места аварии, закрыв в первые 2 – 3 дня плотной сплошной пленкой пространство, равное примерно 800 км<sup>2</sup>. Через 7 дней после аварии площадь нефтяного пятна достигла 1300 км<sup>2</sup>, оно подошло вплотную к островам в заливе и к берегам Аляски. Общий ущерб, причиненный разливом нефти, составил сотни миллионов долларов. Погибли тысячи птиц, громадное количество рыбы, уничтожен планктон (Оксенгендлер Г. И., 1991).

Установлено, что на нефтяные разливы приходится 20 – 30 % общего загрязнения. При попадании нефти в море на поверхности воды образуется пленка – «нефтяной слик». Толщина этой пленки может быть различной: от мономолекулярной до нескольких сантиметров. В нефтяной пленке нередко аккумулируются ионы тяжелых металлов и хлорированные углеводороды. Обширные акватории океана, особенно вдоль транспортных (танкерных) маршрутов, постоянно покрыты нефтяными пленками, а поверхностный микрослой загряз-

нен нефтяными агрегатами, концентрация которых, например, к югу от Японии составляет  $100 \text{ мг/м}^2$ , в Средиземном море –  $500 - 600 \text{ мг/м}^2$ , в Саргассовом море – до  $96 \text{ мг/м}^2$ .

Нефтяные пятна препятствуют контакту и взаимодействию системы Мировой океан – атмосфера, что оказывает влияние на физико-химические и биологические процессы в водной среде и на геосферу, так как Мировой океан регулирует обмен веществ и энергии на всей планете. Так, нарушение теплообмена океана с атмосферой способно привести к неконтролируемым изменениям климата Земли, а массовая гибель водорослей (фитопланктона), производящих около 70 % кислорода, может вызвать нарушение баланса кислорода в атмосфере.

Особенно опасны попадания больших объемов нефти в воды высоких широт. При низких температурах разложение нефти идет медленно, и нефть, сброшенная в арктические моря, может сохраняться до 50 лет, нарушая нормальную жизнедеятельность водных биоценозов.

Разлив нефти оказывает непосредственное или косвенное влияние на экономику коммерческого промысла ракообразных животных и рыбы. Морская рыба, если она больна или загрязнена нефтью, становится нетоварным продуктом, к тому же ее уловы могут вовсе прекратиться в связи с уходом рыбы из обычных мест обитания.

В странах, где рыба является основным источником белкового питания людей, таких как Португалия или острова Дальнего Востока, снижение ее запасов отрицательно сказывается на здоровье значительной части населения.

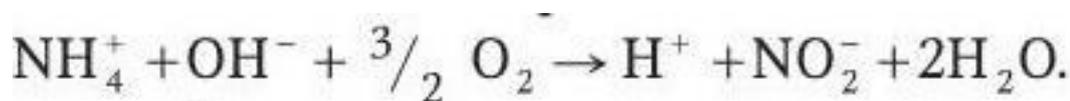
## 1.9. Нитраты и нитриты

Содержание нитратных ионов в природных водах связано с внутриводоемными процессами нитрификации аммонийных ионов в присутствии кислорода под действием нитрифицирующих бактерий. Поэтому увеличение концентрации нитратов наблюдается в летнее время в периоды массового отмирания фитопланктона и высокой активности нитрификаторов. Другим важным источником обогащения поверхностных вод нитратами являются атмосферные осадки, которые поглощают образующиеся при атмосферных электрических разрядах оксиды азота, превращающиеся затем в азотную или азотистую кислоты.

Большое количество нитратов поступает в водные объекты с промышленными и хозяйственно-бытовыми сточными водами, особенно после биологической очистки, когда концентрация нитратов достигает  $50 \text{ мг/дм}^3$ . Кроме того, нитраты попадают в поверхностные воды со стоком с орошаемых полей, на которых применяются азотные удобрения.

Повышенное содержание нитратов указывает на ухудшение санитарного состояния водного объекта. Амплитуда сезонных колебаний концентраций может служить одним из показателей эвтрофирования водного объекта и степени его загрязнения органическими азотсодержащими веществами, поступающими с хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

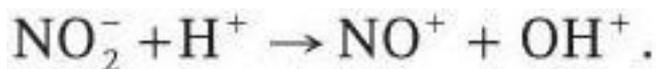
Присутствие нитритов в незагрязненных природных водах связано, главным образом, с процессами разложения органических веществ и нитрификации. Аммонийные ионы под действием особого вида бактерий окисляются до нитритных ионов:



При достаточной концентрации кислорода процесс окисления идет дальше под действием других бактерий, и нитриты окисляются до нитратов. Поэтому нитриты в заметных концентрациях обнаруживаются при дефиците кислорода.

Нитриты – неустойчивые соединения природных вод. Поэтому при благоприятных для их окисления условиях, характерных для поверхностных вод, они встречаются в незначительных концентрациях (сотые и даже тысячные доли миллиграммов в  $1 \text{ дм}^3$ ).

Растворимые соединения азота способствуют зарастанию водных объектов в результате процесса эвтрофирования. Кроме того, попадая в питьевую воду, они могут служить источником токсического действия на людей. Проникая вместе с пищей в слюну и тонкий кишечник, нитраты микробиологически восстанавливаются до нитритов, в результате в крови образуются нитрозил-ионы:



Нитрозил-ионы могут окислять железо (II) в гемоглобине до железа (III), что препятствует связыванию кислорода гемоглобином при образовании координационной связи между железом и кислородом:



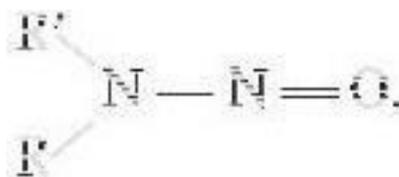
В результате возникают симптомы кислородного голодания, приводящего к цианозу (посинение кожных покровов периферических частей тела). При переходе 60 – 80 % железа (II) гемоглобина в железо (III) наступает смерть. Особенно чувствительны к нитрозил-ионам грудные младенцы в первые недели своей жизни. У них недостаточно проявляется деятельность гемоглобинредуктазы, восстанавливающей железо (III) в железо (II). У взрослых этот процесс идет активнее, и в результате организм не так остро реагирует на присутствие нитратов и нитритов. Тем не менее взрослые также должны избегать чрезмерных количеств нитратов и нитритов. Нитриты расширяют сосуды и образуют в кислой среде желудка азотистую кислоту, обладающую мутагенным действием. Кроме того, нитриты в кислой среде образуют в желудке вместе с органическими аминами из растительной и животной пищи нитрозоамины, обладающие мутагенным действием.

В недалеком прошлом загрязнение питьевой воды нитратами происходило в колодцах или иных источниках, расположенных в сельской местности. Неудачно построенные источники питьевой воды могли загрязняться от близко расположенных сточных ям или мест хранения удобрений, откуда в них попадали нитраты во время дождей или разведении смесей для удобрений.

Вода, содержащая более 10 мг/дм<sup>3</sup> нитратов, непригодна для питья в основном потому, что она токсична для грудных детей. Почему же такая вода токсична только для младенцев? Объяснение связано с тем, что у некоторых из них в желудке не выделяется достаточное количество кислоты, чтобы предотвратить развитие бактерий, трансформирующих

нитраты  $(\text{NO}_3^-)$  в высокотоксичные нитриты  $(\text{NO}_2^-)$ . У отравившихся младенцев возникает метгемоглобинемия – состояние, при котором эритроциты не способны связывать и переносить кислород. Бактерии, превращающие нитраты в нитриты, не могут развиваться в желудке детей более старшего возраста и взрослых, так как их желудки уже выделяют достаточное количество кислоты. По некоторым данным, витамин С в составе томатного или апельсинового соков предотвращает отравление младенцев нитратами, возможно связывая их.

Однако наибольшая степень химической опасности проистекает из превращения в организме нитратов и нитритов в N-нитрозосоединения, прежде всего в N-нитрозоамины – вещества с общим строением:



где R – алкильная; R' – арильная группы.

Следует учитывать, что значительные количества нитрозоаминов содержатся в копченых и консервированных мясных и рыбных продуктах, т. е. являются составными компонентами обычных продуктов питания.

Теперь уже не вызывает сомнений, что нитрозоамины обладают канцерогенными свойствами, способствуя образованию злокачественных опухолей различной локализации. Так,

из 130 изученных представителей нитрозоаминов способность к канцерогенезу установлена примерно у 80 % и доказана у 20 видов животных, включая обезьян. Экстраполяция экспериментальных данных на человека позволила рекомендовать в качестве ориентировочной допустимой дозы нитрозоаминов величину 1 мкг/сут. При этом следует учитывать, что, к примеру, в ряде мясных и рыбных продуктов весьма высок уровень содержания нитрозосоединений. Так, в копченой колбасе диметилнитрозоамин содержится в количестве 25 мкг/кг, в копченой рыбе, обработанной нитратами или нитритами, – до 26 мкг/кг, а в соленой сельди – от 40 до 400 мкг/кг (Опополь Е. В., Добрянская Е. В., 1986).

## Глава 2

# ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ И ВИДЫ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ

### 2.1. Понятие о биосфере

Автором термина «биосфера» был французский естествоиспытатель Жан Батист Ламарк, который употребил его в 1803 г. в труде по гидрогеологии Франции для обозначения совокупности организмов, обитающих на земном шаре. Затем на длительное время этот термин был забыт. В 1875 г. он был «воскрешен» профессором Венского университета геологом Эдуардом Зюссом в работе о строении Альп. Он ввел в науку представление о биосфере как особой оболочке земной коры, охваченной жизнью. В таком общем смысле впервые в 1914 г. использовал этот термин и выдающийся русский ученый-геохимик В. И. Вернадский в статье об истории рубидия в земной коре.

Согласно В. И. Вернадскому, биосфера – нижняя часть атмосферы, вся гидросфера и верхняя часть литосферы Земли, населенные живыми организмами, «область существования живого вещества»; оболочка Земли, в которой совокупная деятельность живых организмов проявляется как геохимический фактор планетарного масштаба. Биосфера – самая крупная (глобальная) экосистема Земли – область системного взаимодействия живого и косного вещества на планете. Мысль о жизни как о космическом явлении впервые высказал голландский ученый Х. Гюйгенс в конце XVIII в.: «...жизнь есть космическое явление, в чем-то резко отличное от косной материи». Это высказывание было названо В. И. Вернадским «принципом Гюйгенса».

Биосфера занимает особое место по отношению к геосферам. Биосфера – это своеобразная оболочка Земли, или область распространения жизни. От геосфер она отличается и тем, что в ее пределах проявляется геологическая деятельность живых существ: растений, животных, микроорганизмов и человека. Биосфера охватывает поверхность земли, верхнюю часть литосферы, всю гидросферу и нижнюю часть атмосферы – тропосферу. Границы биосферы определяются наличием условий, необходимых для жизни различных организмов. Верхний предел жизни биосферы ограничен интенсивной концентрацией ультрафиолетовых лучей. Физическим пределом распространения жизни в атмосфере является озоновый слой. Поэтому его нижнюю границу можно рассматривать как верхнюю границу биосферы. Озоновый слой ограничивает распространение жизни, ибо выше него концентрация ультрафиолетовых лучей превосходит допустимую для живых организмов норму, а концентрация содержащегося там озона губительна для всех живых организмов, для которых критическим считается содержание озона в 0,0005 об. %. В озоновом слое на высоте 15 – 26 км от поверхности Земли концентрация его достигает 0,001 %, у земной поверхности содержание озона составляет 0,000007 %.

Нижний предел существования жизни традиционно определяют дном океана (максимум 11 022 м – глубина Марианской впадины) и глубиной литосферы, характеризующейся температурой 100 °С (около 6 км, по данным сверхглубокого бурения на Кольском полуострове). В основном жизнь в литосфере распространена лишь на несколько метров вглубь, ограничиваясь почвенным слоем. Однако по отдельным трещинам и пещерам она распространяется на сотни метров, достигая в ряде случаев глубин от 3000 до 4000 м. По некоторым оценкам, пределы биосферы, возможно, намного шире, так как в гидротермах дна океана на глубинах около 3000 м при температуре 250 °С обнаружены организмы. На таких глуби-

нах давление составляет около 30 МПа (300 атм), что позволяет воде находиться в жидком состоянии, в то время как пределы жизни ограничены точками перехода ее в пар и сворачивания белков. Теоретически на глубинах 25 км относительно уровня моря должна иметь место критическая температура 460 °С, при которой при любом давлении вода находится только в виде паров, а значит, жизнь невозможна (Николайкин Н. И. [и др.], 2006).

По поверхности Земли жизнь распределена неравномерно. Существуют области ее повышенной концентрации: на границе раздела воды, воздуха и почвы. В. И. Вернадский назвал их «пленками жизни».

Как следует из приведенных данных (табл. 2.1), основную часть биомассы суши составляют зеленые растения (99,2 %), а в океане – животные (93,7 %).

Общая биомасса планеты составляет более двух триллионов тонн. Строение растений во много раз сложнее строения бактерий, а строение животных сложнее, чем у растений. Как правило, с усложнением строения организмов увеличивается их видовое разнообразие. Биомасса организмов, напротив, уменьшается с увеличением их сложности. Соотношение масс организмов принято называть «пирамидой биомассы».

Таблица 2.1

**Распределение биомассы растений, животных и микроорганизмов**

Среда	Группа организмов	Масса, 10 <sup>-12</sup> т	Соотношение, %
Континенты	Зеленые растения	2,40	99,2
	Животные и микроорганизмы	0,02	0,8
	Итого	2,42	100,0
Океаны	Зеленые растения	0,0002	6,3
	Животные и микроорганизмы	0,0030	93,7
	Итого	0,0032	100,0
Земля	Биомасса организмов	2,4232	—

В результате последовательных превращений энергии в пищевых цепях каждое сообщество живых организмов в экосистеме приобретает определенную трофическую структуру. *Трофическая структура сообщества* отражает соотношение между продуцентами, консументами (отдельно первого, второго и т. д. порядков) и редуцентами, выраженное или количеством особей живых организмов, или их биомассой, или заключенной в них энергией, рассчитанных на единицу площади в единицу времени.

Напомним, что *продуценты* – это автотрофные организмы, способные строить свои тела за счет неорганических соединений, используя солнечную энергию (зеленые растения, микроскопические водоросли и др.). Они составляют первое звено пищевой цепи. *Консументы* — это гетеротрофные организмы, которые потребляют первичную продукцию и накопленную в ней энергию, т. е. для них продуценты представляют собой единственный источник питания. Они бывают I порядка (растительноядные), II порядка (плотоядные), III порядка (хищники, питающиеся более слабыми хищниками) и т. д. *Редуценты (деструкторы)* — это организмы, разлагающие органические остатки (бактерии, грибы, микроорганизмы) и служащие частично завершающим звеном биологического круговорота.

Основанием экологической пирамиды служит первый трофический уровень – уровень продуцентов, а последующие уровни образуют следующие этажи пирамиды. При этом высота всех блоков-этажей одинакова, а длина пропорциональна числу, биомассе или энергии на соответствующем уровне (рис. 2.1).



Рис. 2.1. Экологическая пирамида

В зависимости от того, количественные соотношения каких величин отражает пирамида, она носит название пирамиды чисел, биомасс или энергий. Подобные пирамиды-соотношения используют для практических расчетов при обосновании, например, необходимых площадей под сельскохозяйственные культуры, с тем чтобы обеспечить кормами выращиваемое поголовье скота и далее реализовать определенный объем мясной продукции.

Из количественных оценок, связанных с энергией, для трофических цепей установлено «правило десяти процентов» (закон Линдемана): с одного трофического уровня экологической пирамиды энергий на другой в среднем переходит 10 % энергии, поступающей на предыдущий уровень (Дедю И. И., 1990).

Например, количество энергии, которая доходит до третичных плотоядных (трофический уровень биоценоза V), составляет около  $10^{-4}$  энергии, поглощенной продуцентами. Это объясняет ограниченное количество (5 – 6) звеньев (уровней) в пищевой цепи независимо от рассматриваемого биоценоза.

Биосфера является единственным местом обитания человека и других живых организмов, причем из концепции В. И. Вернадского и ряда других ученых следует закон незаменимости биосферы:

*Биосфера* – это единственная система, обеспечивающая устойчивость среды обитания при любых возникающих возмущениях. Нет никаких оснований надеяться на построение искусственных сообществ, обеспечивающих стабилизацию окружающей среды в той же степени, что и естественные сообщества.

Приведенный закон утверждает, что конечная задача охраны природы – это сохранение биосферы как естественного и единственного места обитания человеческого общества.

Поучительным и наглядным примером является история острова Пасхи. На одном из полинезийских островов, носящем название остров Пасхи, в результате сложных миграционных процессов в VII в. возникла замкнутая изолированная от всего мира цивилизация. В весьма благоприятном субтропическом климате она за сотни лет существования достигла существенных высот развития, создав самобытную культуру и письменность. А в XVII в. она без остатка погибла, уничтожив вначале растительный и животный мир острова, а затем погубив себя в прогрессирующей дикости и каннибализме. У последних островитян не осталось уже воли и материала, чтобы построить спасительные «Ноевы ковчеги» – плоты и лодки. В память о себе исчезнувшее сообщество оставило полупустынный остров с гигантскими каменными фигурами – свидетелями былого могущества.

Наукой установлено, что потоки биологического синтеза и разложения вещества в биосфере с высокой точностью, до десятых долей процента, совпадают друг с другом, образуя

сложную систему биологических циклов. Эта система подчиняется принципу Ле Шателье – Брауна: при внешнем воздействии, выводящем систему из состояния устойчивого равновесия, равновесие смещается в том направлении, при котором эффект внешнего воздействия ослабляется. Физический принцип Ле Шателье – Брауна, основанный на моделях неживой природы, справедлив и для условно-равновесных (квазистационарных) природных систем, в том числе экологических (Смирнов Н. П., 2006). Этот же принцип объясняет причину негативного действия закона снижения энергетической эффективности природопользования – чем больше отклонение от состояния экологического равновесия, тем значительнее должны быть энергетические затраты для ослабления противодействия природных систем этому отклонению.

Нарушения цикличности и действия рассматриваемого принципа проявляются в истории биосферы в форме экологических кризисов: локальных, региональных, глобальных. Современный кризис определяется как неразрешимое в настоящее время противоречие между утвердившейся в истории цивилизации практикой природопокорительного отношения общества к окружающей среде и способностью биосферы поддерживать систему естественных биохимических циклов самовосстановления.

Развитие экологического кризиса в значительной степени связано с техногенными процессами, с увеличением объемов и темпов хозяйственной деятельности. Действительно, хозяйственная деятельность современного человечества в течение последнего столетия привела к серьезному загрязнению нашей планеты разнообразными отходами производства. Воздушный бассейн, водные объекты и почвы в районах крупных промышленных центров часто содержат токсичные вещества, концентрации которых существенно превышают предельно допустимые значения.

## 2.2. Основные источники и виды антропогенного загрязнения атмосферного воздуха

Источниками антропогенного загрязнения атмосферы служат различные объекты производственной и бытовой деятельности людей (табл. 2.2).

Пока масштабы антропогенного загрязнения атмосферы уступают глобальной естественной эмиссии (выделению). Данные о глобальной эмиссии из природных источников и в результате деятельности человека приведены в табл. 2.3.

Таблица 2.2

### Виды загрязнений атмосферы

Вид загрязнений	Отрасль промышленности, для которой характерен указанный вид загрязнений
Диоксид углерода, диоксид серы, оксид азота, диоксид азота	Тепловая энергетика, транспорт
Углеводороды	Тепловая энергетика, транспорт
Металлические частицы	Металлургическая, горнодобывающая
Галогенсодержащие соединения	Химическая, холодильная

Техногенные источники отличаются большой скученностью, что приводит к высоким локальным загрязнениям воздушной среды.

Естественное загрязнение воздуха происходит в результате извержения вулканов, которых на планете насчитывается свыше 500, а также вследствие пыльных бурь, особенно в степных районах.

Антропогенные факторы определяют существенные изменения в нормальном функционировании атмосферы, причем как в самых нижних, так и в высотных ее частях. Имеется множество различных источников антропогенного характера, вызывающих загрязнение атмосферы, а вместе с тем и серьезные нарушения экологических равновесий в биосфере. По своим масштабам заслуживают внимания, прежде всего, два таких источника – транспорт и индустрия. В среднем на долю транспорта (например, в США) приходится 60 % общего количества загрязнений, поступающих в атмосферу, промышленности – 17 %, энергетики – 14 %, на отопление и уничтожение отходов – 9 %.

Таблица 2.3

### Глобальные эмиссии из природных источников и в результате человеческой деятельности

Химические соединения	Природные источники, млн т/год	Человеческая деятельность	
		млн т/год	% общей эмиссии
Диоксид углерода	600 000	22 000	3,5
Оксид углерода	3 800	550	13
Аэрозоли	3 700	246	6
Углеводороды	2 600	90	3
Метан	1 600	110	6
Аммиак	1 200	7	0,6
Диоксиды азота (NO, NO <sub>2</sub> )	770	53	6,5
Соединения серы	304	150	33
Из них диоксид серы	20	150	88
Закись азота (N <sub>2</sub> O)	145	4	3

Если говорить о транспорте, и, прежде всего, автотранспорте, то следует отметить, что при работе двигателя на этилированном бензине в выхлопах появляются оксиды азота, свинец и его соединения. Количество свинца в воздухе находится в прямой зависимости от интенсивности движения. При работе на серосодержащем топливе в выхлопах появляется также диоксид серы (SO<sub>2</sub>). Как правило, содержание токсичных веществ в выхлопе бензиновых и дизельных двигателей превышает предельно допустимые концентрации в десятки и сотни раз.

Большой вклад в загрязнение атмосферы вносит и индустрия. Проведенный в России анализ состава промышленных выбросов и автотранспорта в 100 городах показал, что 85 % общего выброса вредных веществ в атмосферу составляют сернистый газ, оксид и диоксид углерода и аэрозольная пыль. Половина остальных 15 % специфических вредных веществ приходится на углеводороды, другая половина – на аммиак, сероводород, фенол, хлор, сероуглерод, фтористые соединения, серную кислоту.

Коксохимические, нефтехимические и металлургические заводы служат источниками поступления в атмосферу полиароматических углеводородов (ПАУ), в частности бенз(а)пирена. Концентрация бенз(а)пирена, как одного из наиболее опасных канцерогенов, на таких предприятиях достигает сотен мкг/м<sup>3</sup> (ПДК = 5 # 10<sup>-6</sup> мг/л).

Особенно большое локальное загрязнение воздуха ПАУ связано с переработкой угля в кокс, а также при разливе стали. Высокий уровень загрязнения воздушной среды ПАУ имеет место в производстве алюминия и сажи. Значительными источниками ПАУ служат тепловая электрическая станция (ТЭС) и тепловая электростанция (ТЭЦ).

Существенный вклад в загрязнение воздушной среды вносят предприятия по крупномасштабному производству галогенсодержащих соединений (CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CCl<sub>3</sub> и др.). Специфика использования многих летучих галогенсодержащих соединений такова, что большая часть их поступает в атмосферу. Так, 95 % фторхлоруглеводородов попадает в атмосферу в течение 1 – 2 лет, причем около 40 % (а это сотни тысяч тонн в год) наиболее опасных для озонового слоя фреонов (как считают некоторые специалисты) просачиваются в стратосферу.

Глобальное распределение общего содержания озона характеризуется пространственно-временной асимметрией. Толщина озонового слоя измеряется в единицах Добсона (ЕД). 1 единица Добсона равна 1/100 мм толщины сжатого слоя озона при нуле градусов Цельсия; дырой считается участок атмосферы с уровнем озона меньше 220 ЕД.

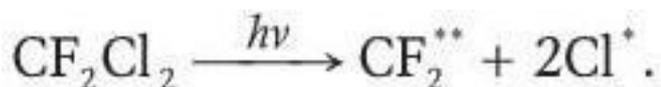
При средней величине общего содержания озона около 300 ЕД общее количество озона в атмосфере меняется от 120 до 760 ЕД.

Минимальная концентрация наблюдается над экваториальным поясом, и она возрастает в направлении полюсов. При этом в стратосфере Северного полушария содержится больше озона, чем в южной стратосфере, а годовой ход концентраций  $O_3$  в них носит зеркальный характер. Общая закономерность глобального распределения озона сформулирована в форме принципа Дютша – Добсона. Суть этого принципа состоит в том, что средняя стратосфера над экваториальным поясом находится в состоянии фотохимического равновесия, при котором скорость образования и скорости стока озона уравниваются и выполняется условие  $d[O_3]/dt = 0$ . Перенос озона в нижнюю стратосферу высоких широт приводит к его накоплению до количеств, намного превосходящих равновесные.

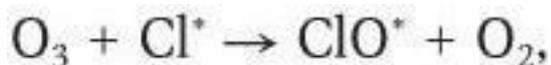
Уменьшение озонового слоя позволит большему количеству повреждающих клетки ультрафиолетовых лучей достигать Земли, что почти наверняка будет вредным для живых организмов, так как значительная доля раковых опухолей кожи вызывается воздействием солнечного света на протяжении длительного времени. Полагают, что каждое уменьшение озонового слоя на 1 % приводит к 2 %-ному усилению ультрафиолетового излучения и к 2 – 5 %-ному учащению случаев рака кожи.

Наиболее опасные для человека последствия истощения озонового слоя – увеличение числа заболеваний раком кожи и катарактой глаз. Согласно данным ООН, сокращение озонового слоя всего на 1 % означает появление в мире 100 тыс. новых случаев катаракты и 10 тыс. случаев рака кожи.

Средства массовой информации, а также некоторые учебно-методические пособия активно распространяют теорию разрушения озонового слоя (Фруммин Г. Т., 2006). Суть этой теории в следующем. Фреоны (фторхлоруглероды) широко используются в качестве хладагентов, вспенивателей пластмасс, газов-носителей в аэрозольных баллончиках, средств пожаротушения и т. п. Выполнив свою рабочую функцию, большая часть фреонов попадает в верхнюю часть атмосферы, где под действием света разрушается с образованием свободных атомов хлора по реакции:



Далее атомы хлора интенсивно взаимодействуют с озоном по реакции:



и регенерируются по реакции:



При указанных превращениях один атом хлора может разрушить не менее 10 000 молекул озона. Однако следует заметить, что представления о роли фреонов в разрушении озонового слоя (экрана) нашей планеты являются всего лишь гипотезой. С ее помощью трудно объяснить причины периодического убывания концентрации озона над Антарктидой, тогда как не менее 90 % фреонов попадают в атмосферу в Европе и США. Другая гипотеза появления озоновых дыр основана на взаимодействии озона с потоками водорода и метана, посту-

пающими в тропосфере через разломы в земной коре. Она основана на том, что географические координаты озоновых дыр очень близки к координатам зон разломов в земной коре. В том случае, если это справедливо, то колебания концентрации озона следует отнести к природным факторам.

Согласно гипотезе геохимика В. Л. Сывороткина, разрушение озонового слоя Земли – это естественный процесс, связанный с водородной дегазацией Земли. Именно водород – «главный газ Земли». Основные его запасы сосредоточены в ядре планеты и через систему глубинных разломов (рифтов) поступают в атмосферу. По примерным оценкам, природного водорода в десятки раз больше, чем хлора в техногенных фреонах. Однако решающим фактором в пользу водородной гипотезы следует считать то, что очаги озоновых аномалий всегда располагаются над центрами водородной дегазации Земли. В этой связи постоянство озоновой дыры над Антарктидой объясняется тем, что главные каналы дегазации – срединно-океанские рифты – сближаются вокруг Антарктиды и увеличивают «водородную продувку атмосферы» в этом районе. Кроме того, на Антарктиде расположен действующий вулкан Эребус с наибольшими газовыми выбросами в атмосферу.

И все же нельзя не отметить, что во второй половине XX в. замечено все усиливающееся разрушение озонового слоя вплоть до появления так называемых «озоновых дыр» не только над полярными, но и другими, в том числе густонаселенными, областями Земли. Наибольшие потери стратосферного озона раньше приходились на каждую антарктическую весну (октябрь), но сейчас и в северных широтах исчезает около 10 % озона стратосферы зимой и весной и около 5 % летом и осенью. Ежегодно вся Земля теряет около 0,5 % озонового слоя. За последние 10 – 15 лет его утрата составила примерно 7 %, и этот процесс идет с нарастающей интенсивностью.

В первой половине 1997 г. впервые возникла огромная по своим размерам озоновая «дыра» площадью около 30 млн км<sup>2</sup> над всей Арктикой, включая север Европы, Канады, Гренландию, Балтийское море, северные области Сибири вплоть до Урала и Байкала.

В связи с этим к началу 1980-х гг. ряд стран прекратили или резко сократили производство фторхлоруглеводородов. В настоящее время темп загрязнения атмосферы CCl<sub>4</sub>, CFCI<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> заметно спал.

Здесь уместно отметить, что отечественная холодильная промышленность была практически разрушена потому, что СССР подписал Монреальский протокол (1987), предусматривающий прекращение производства фреонов, якобы разрушающих озоновый слой. Гипотеза об их вредности до сих пор не подтвердилась, но фреоновые холодильники уже не могут составить конкуренции агрегатам нового поколения от фирмы «Дюпон» даже с учетом того, что заменители фреонов дороги, токсичны и обладают сильным парниковым эффектом.

Если в стратосфере наблюдается уменьшение озона, то в приземном тропосферном слое происходит его повышенный синтез, особенно в загазованной атмосфере городов под влиянием солнечного ультрафиолетового излучения. При высокой концентрации озон является сильнейшим окислителем, который по своей токсичности превосходит цианистую кислоту и угарный газ. Стандартами ВОЗ установлены предельно допустимые концентрации озона в воздухе 100 мкг/м<sup>3</sup>.

По данным немецких ученых, в густонаселенных областях Европы содержание озона в настоящее время в 5 – 10 раз превышает эти нормы, а ведь даже при 200 мкг/м<sup>3</sup> озона в воздухе начинают гибнуть лиственницы, сосны и другие растения, в том числе злаковые (рожь, ячмень и т. д.).

Источником опасных долгоживущих загрязнений атмосферы служат некоторые объекты коммунального хозяйства. Например, вентиляционные выбросы мусоропроводов

содержат более 40 токсичных и дурнопахнущих веществ. При сжигании в быту природного газа в продуктах его сгорания обнаружено 22 различных компонента, в частности большое количество формальдегида ( $H - COH$ ) (до 150 мг формальдегида при сжигании  $1 \text{ м}^3$  природного газа).

Опасным элементом загрязнения атмосферы являются аэрозольные образования. *Аэрозоли* — это дисперсные системы, в которых дисперсионной средой служит газ, а дисперсными фазами являются твердые или жидкие частицы. Обычно размеры частиц аэрозолей ограничивают интервалом 0,001 – 10 мкм. По агрегатному состоянию и размерам частиц дисперсной фазы аэрозоли делят на: туманы – системы с жидкой дисперсной фазой (размер частиц 10 – 0,1 мкм); пыли – системы с твердыми частицами размером более 10 мкм; и дымы, размеры твердых частиц которых находятся в пределах 10 – 0,001 мкм.

В физиологическом отношении особое внимание следует уделить частицам менее 5 мкм, так как с уменьшением частиц их поведение становится все более характерным для поведения газообразного состояния, т. е. они не задерживаются в бронхах при дыхании (не отфильтровываются из воздуха), а также не вымываются из воздуха дождями. Это увеличивает время их пребывания в атмосфере по сравнению с более крупными частицами – обстоятельство, играющее особо важную роль при распространении пыли и аэрозолей в атмосфере.

Попутно заметим, что продукты питания – хлеб, молоко, мясо, масло, рыба, сахар и другие – также представляют собой дисперсные системы. Да и сам человек состоит из частиц, образующих кровь, кости и ткани, которые являются сложными дисперсными системами. Поэтому не без основания известный ученый-коллоидник И. И. Жуков отмечал, что «человек – ходячий коллоид».

От дымов и туманов происходит *смог*. Согласно одному из последних международных экологических словарей, смог – это «туман, ставший более тяжелым и более темным благодаря городской копоти – дыму».

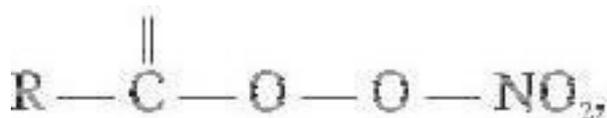
Встречается смог лондонского или лос-анджелесского типа. В первом случае причиной возникновения смога служит сжигание угля и мазута. При высокой влажности атмосферы образуется густой туман с примесью частиц  $SO_2$ . Свое название этот смог получил после трагедии зимой 1952 г., когда в Лондоне в результате образования *инверсионного тумана* умерло 3200 человек. В 1956 г. «туман-убийца» унес там еще несколько тысяч жителей.

Инверсия представляет собой необычное состояние атмосферы, при котором температура воздуха в тропосфере не убывает с высотой. В результате более холодный воздух располагается ниже более теплого. В подобной ситуации более холодный, а потому и более тяжелый воздух не может подняться вверх и рассеяться в атмосфере. Этим объясняется скапливание загрязнений ниже «крышки» из теплого воздуха.

Фотохимический смог был впервые отмечен в 1944 г. в Лос-Анджелесе, когда в результате большого скопления автомобилей была парализована жизнь одного из крупнейших городов США. Фотохимический смог возникает под действием солнечного света в отсутствии ветра при низкой влажности воздуха. Наблюдается сильное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз. Сохранение смоговой ситуации в течение длительного времени приводит к повышению заболеваемости и смертности среди населения.

Особенно сильно смог влияет на детей и пожилых людей. Он оказывает вредное воздействие и на растительность, вызывая увядание и гибель листьев. Кроме того, фотохимический смог усиливает коррозию металлов, разрушение строительных сооружений, резины и других материалов.

Окислительный характер фотохимическому смогу придают озон и пероксиацетилнитраты (ПАН). ПАН – название группы соединений типа



где R – CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и т.д.

Из многочисленных органических соединений, попадающих в атмосферу, наибольшую склонность к образованию аэрозолей проявляют терпеновые углеводороды. Так, наблюдаемая над хвойными лесами в летнее время голубоватая дымка представляет собой аэрозоль, возникающий в результате фотохимического окисления терпенов.

Образование аэрозольных частиц в воздухе городов часто связывают с SO<sub>2</sub>, который при окислении дает H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, превращающуюся при наличии в атмосфере аммиака в сульфат аммония.

Число твердых частиц в воздухе сильно варьирует в зависимости от местности. В нижней тропосфере на высотах менее 2 км, в сельских районах концентрация частиц составляет около 10<sup>4</sup> см<sup>-3</sup>, а над городами превышает 10<sup>5</sup> см<sup>-3</sup>. В фоновых районах в отсутствие антропогенной деятельности в воздухе содержится всего 200 – 500 см<sup>-3</sup> аэрозольных частиц. Особо отметим, что антропогенная нагрузка в условиях продолжающейся концентрации промышленного потенциала в ряде городов Российской Федерации давно перешла все допустимые пределы. Рост промышленного производства сопровождался также резким увеличением городского населения. Промышленность и жилищно-коммунальное хозяйство городов Восточной и Западной Сибири, Уральского, Поволжского, Центрального, Северного и Северо-Западного районов Российской Федерации являются одними из главных источников загрязнения атмосферного воздуха (табл. 2.4). Согласно статистике, до 95 % всего времени человек пребывает в закрытом помещении: место работы, транспорт, квартира, место досуга или отдыха. В этой связи в 1970-е гг. во время энергетического кризиса внимание было привлечено к эколого-химическим проблемам воздушной среды квартиры, офиса и других закрытых помещений. В то время для обогрева жилища использовали далеко не чистые в экологическом отношении энергоносители, и при неблагоприятных метеорологических условиях качество воздушной среды, как в атмосфере города, так и в закрытых помещениях, зачастую было существенно ниже допустимых норм.

*Таблица 2.4*

**Двадцать самых «грязных» регионов России**

Место	Регион	Выбросы загрязняющих веществ от стационарных источников (тыс. т)	Число промышленных предприятий
1	Красноярский край	10 799	26 383
2	Свердловская область	10 475	54 364
3	Челябинская область	4935	40 876
4	Кемеровская область	4324	28 412
5	Иркутская область	2945	29 676
6	Приморский край	2923	29 498
7	Ленинградская область	2850	16 806
8	Пермская область	2628	27 278
9	Вологодская область	2104	14 534
10	Омская область	2060	28 191
11	Мурманская область	1881	11 160
12	Ростовская область	1414	51 137
13	Липецкая область	1387	9710
14	Московская область	1213	59 157
15	Краснодарский край	1134	68 179
16	Оренбургская область	1074	68 179
17	Тульская область	1023	120 378
18	Рязанская область	994	14 863
19	Республика Башкортостан	954	40 837
20	Хабаровский край	940	18 769

Как правило, в воздухе жилых и производственных помещений постоянно присутствуют бытовая пыль, оксиды углерода, азота и серы, озон, радон, компоненты табачного дыма, десятки различных летучих органических соединений (ЛОС), микроорганизмы. В результате различных химических реакций между этими веществами могут образовываться более токсичные соединения, что приводит в итоге к неконтролируемому ухудшению самочувствия людей и повышает степень риска возникновения различных заболеваний. Комплекс факторов, обусловленных высокой загрязненностью воздуха помещений и связанный вследствие этого с жалобами населения, получил название «синдром больных зданий».

Известно множество источников загрязнения воздушной среды в замкнутом объеме помещений. К основным относятся: строительно-отделочные материалы; внутренняя обстановка помещения (предметы быта, приборы, мебель, ковры); высокотемпературные источники; продукты жизнедеятельности человека.

Из источников эмиссии загрязняющих веществ неорганической природы, имеющих потенциальную экологическую опасность, следует обратить особое внимание на радон и асбест в виде мельчайших частиц пыли. В замкнутом объеме радон, поднимающийся из разломов земной коры и попадающий из подвалов в вышележащие этажи по лестничным клеткам или вентиляционным каналам, становится опасным вследствие своей радиоактивности. Источниками радона могут быть и строительные материалы, например гранит, используемый в фундаментах или облицовках зданий. Широко применявшийся ранее в качестве компонента строительно-отделочных материалов асбест в настоящее время повсеместно запрещен к применению из-за своих канцерогенных свойств.

Загрязнение воздушной среды закрытого помещения происходит еще и естественным путем. Причиной этого является человек, выделяющий в процессе жизнедеятельности про-

дукты обмена веществ. Так, выдыхаемый воздух содержит азот, кислород, воду, диоксид азота и небольшое количество оксида углерода. Кроме этих веществ в выдыхаемом человеком воздухе содержится более ста различных летучих соединений, присутствующих в ничтожно малых количествах. Так как многие из этих соединений проявляют определенную токсичность, они получили название *антропотоксикантов*. В обычных условиях антропотоксиканты, как правило, не снижают самочувствие и работоспособность человека, так как при достаточном разбавлении атмосферным воздухом их концентрация в окружающей среде невысока. Однако в закрытом пространстве накопление антропотоксикантов ведет к снижению работоспособности человека, появлению тягостных ощущений, снижению функциональных возможностей организма. Накопление некоторых антропотоксикантов в закрытых помещениях и при большом скоплении людей может привести к самоотравлению. Подобные явления отмечались, в частности, при длительном пребывании человека в космических аппаратах и подводных лодках.

Пыль и грязь проникают в наш дом и впитываются коврами, стенами, шторами. Было выявлено, что пыль является колоссальным источником инфекции для человека. Микробы используют частицы пыли для передвижения и контакта. Эксперты предупреждают: моющие и чистящие средства, которые мы обильно используем дома, наполняют воздух ядовитыми испарениями и частицами. Причем их концентрации в тысячи раз выше, чем в открытом воздухе. В воздухе, которым мы дышим, обнаружен микроскопический пылевой клещ и его экскременты, которые являются источником сильных аллергических реакций. Основным источником пищи этих микроскопических существ являются частички мертвой человеческой кожи. Наши спальни – идеальное место для обеда и размножения пылевого клеща. Установлено, что 10 % простудных и инфекционных заболеваний приобретены вне помещений, а 90 % – внутри помещений. В природной среде микробы и пыль разрушаются, а в помещениях почти все способствует их сохранению, накоплению и размножению.

## 2.3. Основные источники и виды антропогенного загрязнения почв

В почве протекают разнообразные физические, химические и биологические процессы, которые в результате загрязнений нарушаются. Загрязнение почв связано с загрязнением атмосферы и вод. В почву попадают твердые и жидкие промышленные, сельскохозяйственные и бытовые отходы (Скурлатов Ю. И. [и др.], 1994; Фелленберг Г., 1997; Лозановская И. Н. [и др.], 1998).

В настоящее время возникла серьезная проблема, связанная с нитратами. Образно говоря, возник своеобразный «нитратный бум». Создаются и уже созданы специальные индикаторы нитратов, которые внедряются в обиход. При этом широкое распространение получило мнение, что причина накопления нитратов в овощных культурах обусловлена применением азотных удобрений. Конечно, нет сомнений в том, что внесение высоких доз азота может приводить к загрязнению этих культур, однако это не единственная причина загрязнения. Имеется целый ряд факторов, влияние которых на накопление нитратов в растениях может быть более существенным, чем действие азотных удобрений. К числу таких факторов относятся видовые и сортовые особенности, фаза развития растений, уровень освещенности, обеспеченность почвы кроме азота и другими питательными веществами и т. п. Установлено, например, что на накопление нитратов в растениях весьма существенно влияет освещенность. Овощные культуры, выращенные в теплицах, как правило, отличаются более высоким содержанием нитратов, чем выращенные на открытом грунте. Уровень накопления нитратов в значительной степени определяется также фазой развития. Овощные культуры с коротким периодом вегетации, а также на ранних стадиях развития могут накапливать значительное количество нитратов. Источниками антропогенного загрязнения почв служат различные объекты производственной и бытовой деятельности людей (табл. 2.5).

Таблица 2.5

### Виды и источники загрязнений почв

Вид загрязнений	Отрасль промышленности, для которой характерен указанный вид загрязнений
Мусор	Коммунально-бытовое, городское хозяйство
Активный ил	Городские станции биологической очистки
Целлюлоза и бумага	Целлюлозно-бумажная
Зола, шлак	Энергетическая, металлургическая
Пластмассы, органические вещества	Химическая
Металлы	Металлургическая, химическая
Радионуклиды	Атомная электростанция, военная

## Кислотные загрязнения и их химические последствия для почвы

Большой ущерб почвам наносят антропогенные кислотные загрязнения. В течение десятилетий кислотные загрязнения действуют на буферную емкость почвы. В отношении многих почв отмечается вымывание ионов, важных для роста и развития растений. Попадающие в почву протоны замещают катионы, сорбционно-связанные с коллоидными частицами почвы, и в результате эти катионы мигрируют в глубинные слои, становясь недостижимыми для корней деревьев (рис. 2.2).

В ходе закисления не все почвы одинаково выделяют токсичные ионы  $Al^{3+}$ , так как не все почвы содержат одинаковое количество минералов, содержащих алюминий. Это связано также с различным значением рН у различных почв. Болотные почвы имеют оптимальный рН 4,0 – 4,5; песчаные – 4,5 – 5,0; глинистые – около 7,0.

Независимо от выделения ионов  $Al^{3+}$  и других катионов, в том числе и тяжелых металлов, изменение рН почвы может сказываться на ее свойствах и иным образом. Например, снижение рН препятствует развитию микроорганизмов, которые способствуют усвоению минеральных веществ корнями растений. Ощутимым результатом гибели микроорганизмов в почве является нарушение ее нормального дыхания.

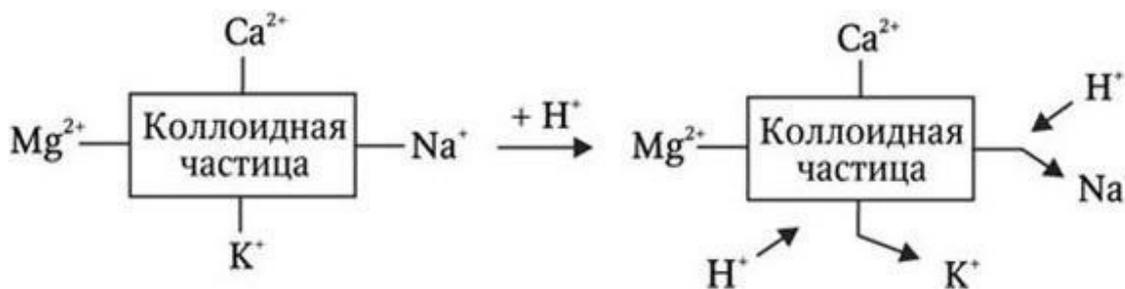


Рис. 2.2. Ионный обмен на коллоидных частицах почвы (катионы, адсорбированные на коллоидных частицах почвы, вытесняются избытком ионов  $H^+$ )

Все изменения состава почвы, связанные с увеличением ее кислотности, подавляют рост растений. Этот эффект характерен не только для лесных пород, он проявляется также и у культурных растений. Так, опыт показал, что кислотные осадки с рН 3,3 снижают образование стручков бобовых растений на 7 %.

## Загрязнение почв тяжелыми металлами

Тяжелые металлы антропогенного происхождения попадают в почву из воздуха в виде твердых или жидких осадков. Лесные массивы с их развитой контактирующей поверхностью особенно интенсивно задерживают тяжелые металлы, при этом, в первую очередь, удерживают наиболее мелкие частицы.

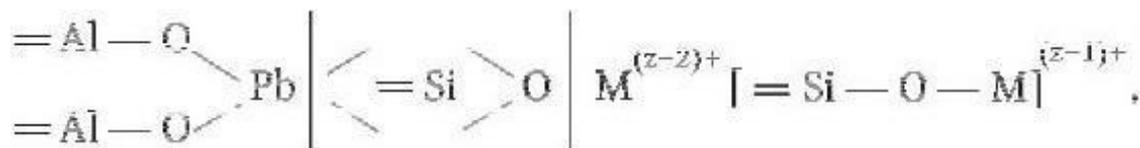
Опасность загрязнения тяжелыми металлами из воздуха в равной степени значима для любых почв. Особо отметим следующее.

1. Для каждого химического элемента существует свой определенный средний уровень концентрации в различных компонентах географической оболочки – горных породах, водах, живом веществе, атмосферном воздухе, почвах. При превышении этого уровня в деятельности организмов появляются заметные нарушения.

2. На общем фоне выделяются территории, для которых характерно избыточное или недостаточное содержание тех или иных элементов в среде. Это геохимические аномалии, которые так или иначе воздействуют на растения, животных, человека.

Основными источниками загрязнения почв металлами являются: орошение водами с повышенным содержанием тяжелых металлов; внесение осадков бытовых сточных вод в почвы в качестве удобрения; вторичное загрязнение вследствие выноса металлов из отвалов рудников или металлургических предприятий водными или воздушными потоками; поступление больших количеств тяжелых металлов при постоянном внесении высоких доз органических, минеральных удобрений и пестицидов, содержащих тяжелые металлы (Бондарев Л. Г., 1976; Алексеев Ю. В., 1987).

Ионы тяжелых металлов способны специфически адсорбироваться почвами с образованием относительно прочных связей с некоторыми поверхностными функциональными группами. Так, при взаимодействии ионов тяжелых металлов с поверхностными ОН-группами алюмосиликатов или гидроксида алюминия возможно образование следующих соединений:



где  $\text{M}^{z+}$  – ион металла с зарядом  $z+$ .

Образование комплексных соединений металлов с органическим веществом почвы способствует выведению излишних масс металлов из миграционных циклов на длительное время. Прочность фиксации разных металлов в органическом веществе почв неодинакова. Наиболее прочно закрепляется ртуть, прочно связывается свинец, менее прочно – медь, еще менее прочно – цинк и кадмий.

Загрязнение почв металлами приводит к изменению видового состава комплекса микроорганизмов. Происходит значительное сокращение видового разнообразия комплекса почвенных микромицетов и появление устойчивых к тяжелым металлам микромицетов. Процесс трансформации поступивших в почву в процессе техногенеза тяжелых металлов включает следующие стадии: 1) преобразование оксидов тяжелых металлов в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты); 2) растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) тяжелых металлов и адсорбция соответствующих катионов тяжелых металлов твердыми фазами почв; 3) образование фосфатов тяжелых металлов и их соединений с органическими веществами почвы.

## Загрязнение почв пестицидами

Пестициды (лат. *pestis* – зараза; *caedo* – убиваю) – собирательный термин, охватывающий химические соединения различного строения и применяемые для борьбы с вредными организмами в сельском хозяйстве, здравоохранении, промышленности, нефтедобыче и во многих других случаях. В здравоохранении пестициды применяют для борьбы с членистоногими – переносчиками таких опасных заболеваний, как малярия, туляремия, чума, энцефалит, сонная и слоновая болезни, многих кишечных заболеваний. Кроме того, в здравоохранении и ветеринарии пестициды используют в качестве дезинфицирующих средств, в промышленности – для предохранения неметаллических материалов (полимеров, древесины, текстильных изделий), борьбы с обрастанием морских судов, особенно в южных морях, для борьбы с сероводородобразующими бактериями, для предохранения труб от коррозии.

В настоящее время пестициды являются основными средствами защиты растений, животных и различных материалов от повреждений разнообразными организмами. Так, например, в 1992 г. в России пришлось вести борьбу с саранчой на площади около 2 млн га, что потребовало применения большого количества пестицида децис, а также использования военных самолетов, так как саранча за один день способна уничтожить растительность на огромных территориях. В 1995 г. в Красноярском крае сибирским шелкопрядом было повреждено 600 тыс. га леса. Борьба с шелкопрядом велась с привлечением сил Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликви-

дании последствий стихийных бедствий (МЧС РФ). В 1996 г. в России из-за недостаточной борьбы с клопом-черепашкой 5 млн т пшеницы потеряло хлебопекарные качества, и ее можно было использовать лишь на корм скоту, что нанесло стране убыток в 2 трлн рублей.

В последние годы развернулась широкая дискуссия о целесообразности применения пестицидов в сельском и лесном хозяйствах. Применением пестицидов наносится огромный вред почвам и биоценозам из-за содержащихся в них соли меди и арсениды.

По оценкам специалистов, в экономически слабых странах до 50 % урожая погибает от сорняков и вредителей, а в промышленно развитых – 15 – 25 %. Ежегодные потери урожая в мировом сельском хозяйстве составляют 30 – 40 % от потенциально возможного урожая, убытки оцениваются в 75 млрд долларов в год.

Исходя из этих числовых оценок, сторонники глобальной химизации сельского хозяйства ставят задачу расширения масштабов применения пестицидов с целью снижения потерь сельскохозяйственной продукции. В то же время среди государственных задач по охране окружающей среды и здоровья человека одной из важнейших является предупреждение загрязнения среды обитания и пищевых продуктов пестицидами и токсичными продуктами их трансформации.

Широкое применение пестицидов в сельском хозяйстве началось незадолго до Второй мировой войны, когда были обнаружены инсектицидные свойства ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтана). Этот препарат был впервые синтезирован в 1874 г. немецким химиком Зайдлером, но массовое его производство и применение началось с середины прошлого столетия. С 1950 по 1970 г. на земном шаре было использовано около 4,5 млн т этого одного из наиболее стойких и сильнодействующих пестицидов.

Использование пестицидов отрицательно влияет на экосистемы любого уровня и на здоровье человека, так как многие пестициды обладают мутагенными и канцерогенными свойствами. Опасность пестицидов состоит еще и в том, что они распространяются далеко за пределы тех агросистем, где они применяются.

Существуют сотни различных пестицидов, однако широкое распространение в мире получили около 180 пестицидов, которые делятся на следующие основные группы:

– *инсектициды* предназначены для уничтожения насекомых (лат. *insectum* – насекомое);

– *фунгициды* используются для борьбы с фитопатогенными грибами и бактериями (лат. *fungus* — гриб);

– *гербициды* применяются для уничтожения растительности, прежде всего сорняков (лат. *herba* – трава, растение);

По масштабам применения (40 – 50 %) и по ассортименту выпускаемых препаратов (около 40 %) гербициды составляют самую большую группу пестицидов.

– *родентициды* служат для уничтожения грызунов (лат. *rodentis* – грызущий);

– *нематоциды* предназначены для уничтожения нематод – паразитов растений и животных (класс низших червей, тело которых имеет нитевидную или веретенообразную форму).

Пестициды могут быть классифицированы по химическим признакам. К числу наиболее распространенных относятся:

– *хлорорганические* пестициды – галоидопроизводные алициклических и ароматических углеводородов, углеводородов алифатического ряда;

– *фосфорорганические* пестициды – сложные эфиры фосфорных кислот;

– *карбаматы* — производные карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот;

– *азотсодержащие* пестициды – производные мочевины, гуанидина, фенола.

Следует отметить, что пестициды разрабатывались без учета экологических особенностей их применения.

1. Пестициды имеют широкий спектр токсических воздействий. Так, в Молдавии отмечается прямая зависимость между территориальной нагрузкой пестицидов и поражаемостью населения туберкулезом, детской смертностью, а также смертностью от цирроза печени и хронического гепатита.

2. Человек использует пестициды для ограниченного числа видов, в то время как пестициды влияют на все организмы. Так, пестициды влияют на насекомых-опылителей. Около 80 % цветковых растений опыляются насекомыми и около 20 % всех насекомых являются опылителями.

3. Как правило, используют большее количество пестицидов, чем необходимо (для надежности). Точная дозировка практически отсутствует.

4. Площади опыления (обработки) пестицидами весьма значительны – около 10 млн га.

5. Пестициды долго сохраняются в почве (табл. 2.6).

Таблица 2.6

**Период полураспада хлорорганических инсектицидов в почве**

Инсектицид	Период полураспада, лет
Гептахлор	7–12
Изодрин	4–8
Токсафен	10
Альдрин	1–4
Диэльдрин	1–7
Хлоран	2–4
ГХЦГ	2

Устойчивость отдельных представителей важнейших классов пестицидов в почвах может быть схематически охарактеризована следующим рядом уменьшения устойчивости: хлорсодержащие углеводороды – от 2 до 5 лет; производные мочевины, S-триазины – от 2 до 18 месяцев; карбаматы, сложные эфиры фосфорной кислоты – от 2 до 12 недель.

Различают небиотическое и биотическое разложение пестицидов в почве. Небиотическое разложение протекает за счет гидролиза, на скорость которого существенное влияние оказывают рН среды, температура и влажность почвы, ее минеральный состав. Оно осуществляется также за счет фотолиза пестицидов под действием солнечной радиации, что особенно важно для токсикантов, вносимых на поверхность почвы.

6. Благодаря естественному отбору происходят генетические перестройки, и вредители относительно адаптируются к ядам. Срок выработки устойчивости к пестицидам у видов, с которыми ведется борьба, примерно совпадает со временем разработки нового препарата (как правило, около 10 лет). Кстати, синтез и внедрение препарата в производство требует затрат в размере 20 – 45 млн долларов.

7. Эксперименты показывают, что большинство современных пестицидов значительно безопаснее, чем многие лекарственные средства. Например, средняя летальная доза (ЛД<sub>50</sub>) поваренной соли – 3750 мг/кг, кофеина – 200 мг/кг, аспирина – 1750 мг/кг, а современных гербицидов – производных сульфонилмочевины – 5000 мг/кг. По статистике отравлений, в США наибольшее число смертельных случаев отмечено при отравлении алкоголем и менее 2 % – от пестицидов и минеральных удобрений. Но с другой стороны, по данным Института

всемирного наблюдения (Вашингтон), ежегодно в мире регистрируются от 400 тыс. до 2 млн случаев отравлений пестицидами, большинство которых приходится на сельских жителей развивающихся стран. Так, в Индии вследствие отравления пестицидами ежегодно погибают 20 – 40 тыс. человек. В этой связи надежды связывают с биологическими методами защиты растений. В качестве таких средств применяются паразиты членистоногих и хищники. В настоящее время ведется интенсивная работа по поиску и созданию новых эффективных биологических средств и способов биологической защиты растений.

В последние десятилетия проблема загрязнения окружающей среды пестицидами привлекает самое широкое внимание, причем одна группа специалистов резко выступает против практики широкого применения пестицидов, учитывая те ошибки, которые наделало человечество с их применением, а другая (это в основном работники сельского хозяйства) утверждает, что без применения различных групп пестицидов невозможно кардинально решить продовольственную проблему на земном шаре, а также вопросы борьбы с малярией, шистоматозом и другими заболеваниями. По сообщению Б. Коммонера, «в Гватемале спустя двадцать лет после начала „программы искоренения малярии“, основанной на интенсивном использовании инсектицидов, малярийные комары приобрели иммунитет против них, и заболеваемость малярией стала выше, чем до начала кампании». Таким образом, пестициды играют весьма скромную роль в мероприятиях по борьбе с малярией.

Попытки борьбы с насекомыми, наносящими большой вред урожаю, предпринимались очень давно. Для этих целей без особого успеха использовали арсенат свинца, табачную пыль, мыло и бензин. Современная эра пестицидов началась в 1940 г. с открытием Паулем Мюллером инсектицидного действия ДДТ.

Впервые этот препарат был применен союзными армиями во время Второй мировой войны для борьбы с малярией и тифом. Однако во время войны данные о ДДТ практически не публиковались. В конце Второй мировой войны ДДТ вошел в практику как сельскохозяйственный и бытовой инсектицид и его начали широко применять во всем мире, так как считалось, что избирательность его действия очень высока. В результате этого значительно возросли урожаи сельскохозяйственных культур, что сыграло немаловажную роль в обеспечении потребностей растущего населения Земли. Однако в 1962 г. стало очевидно, что высокая устойчивость ДДТ к процессам биодеградации делает его применение опасным для животного мира и приводит к вредным последствиям для многих видов животных (особенно для рыб, птиц и пчел). При длительном применении ДДТ токсичен и для человека. Поэтому в настоящее время применение ДДТ запрещено или ограничено лишь теми случаями, когда отсутствуют приемлемые его заменители (в СССР применение ДДТ запрещено с 1970 г.).

В природе химические средства борьбы одних организмов против других используются почти со времени зарождения жизни, и без особой угрозы для окружающей среды. Все вещества, выделяемые организмами в окружающую среду (фитонциды, зооциды и т. п.), отличаются очень малой стабильностью и разрушаются, как только выполняют свою функцию. Это свидетельствует о том, что и проблему пестицидов можно разрешить, причем основное требование к разработке новых препаратов – соизмеримость сроков их действия со сроками детоксикации.

По скорости разложения в объектах окружающей среды пестициды разделяют в настоящее время на следующие шесть групп: 1) пестициды с периодом разложения более 18 мес.; 2) пестициды с периодом разложения около 18 мес.; 3) пестициды с периодом разложения около 12 мес.; 4) пестициды с периодом разложения до 6 мес.; 5) пестициды с периодом разложения до 3 мес.; 6) пестициды с периодом разложения менее 3 мес.

По продолжительности действия (персистентность – продолжительность сохранения пестицидами биологической активности в окружающей среде или ее отдельных объектах, в том числе в почве, атмосфере, гидросфере) пестициды разделяют на следующие группы:

1) препараты с продолжительностью сохранения биологической активности до 3 мес.; 2) препараты с продолжительностью действия до 6 мес.; 3) препараты с продолжительностью действия до 12 мес.; 4) препараты с продолжительностью действия до 18 мес.; 5) препараты с продолжительностью действия до 2 лет; 6) препараты с продолжительностью действия более 2 лет.

Чем выше продолжительность действия препарата в объектах окружающей среды, тем выше его персистентность. Необходимо отметить, что в различных объектах окружающей среды и в разных климатических зонах персистентность одного и того же препарата может существенно изменяться. Персистентность препаратов зависит также от активности живых организмов, обитающих в данной экосистеме. Наиболее быстро пестициды разрушаются под влиянием микроорганизмов почвы. Большинство пестицидов сравнительно быстро разрушается также под влиянием света, особенно в присутствии воды.

Появление устойчивости к действию инсектицидов у вредных насекомых, отравление полезных насекомых, опыляющих растения, а также рыб в реках и озерах, привели к возникновению широкого международного движения, завершившегося в 1976 г. разработкой «Интегрированной программы борьбы с вредителями», принятой всеми странами-членами ФАО (Food and Agriculture Organization of the United Nations – Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН). Было решено составить список наиболее избирательных инсектицидов и использовать из них только безвредные для природных врагов насекомых; при применении инсектицидов учитывать факторы окружающей среды, усиливающие их действие, а именно – время применения (суточный цикл), температуру и осадки, способные в некоторых случаях заменить применение инсектицидов; использовать минимальные количества инсектицидов, необходимые при данном типе заражения; следить за накоплением инсектицидов и продуктов их распада в окружающей среде.

На основании этих требований было рекомендовано применять 5 основных инсектицидов: трихлорфон, малатион, метоксихлор, карбарил и неорганическое соединение криолит (алюмофторид натрия).

## **Загрязнение почв твердыми бытовыми отходами**

К твердым бытовым отходам (ТБО) относят смесь веществ и материалов, образующихся в результате жизнедеятельности населения, которые необходимо утилизировать или уничтожить как бесполезные, нежелательные или опасные.

По своему составу ТБО неоднородны и включают макулатуру (20 – 40 % по массе), черные и цветные металлы (2 – 5 % и более), пищевые отходы (20 – 40 %), пластмассу (1 – 5 %), стекло (4 – 6 %), текстиль (4 – 6 %) и др. Количество ТБО (мусора), образующееся в некоторых странах мира в среднем на душу населения (по различным источникам на начало 1980-х гг.) приведено в табл. 2.7.

*Таблица 2.7*

**Количество ТБО в некоторых странах мира в среднем на душу населения**

Страна	Количество ТБО, кг/год
США	520–600
Канада	380
Франция*	300–360
Финляндия	310
Великобритания	240–300, 417
Польша	180–240
Нидерланды	165–190
Дания	210–310
ФРГ	210–300
Швеция	210
Норвегия	200
Испания	200
Швейцария	150–320
Россия**	307–320

\* Париж.

\*\* Москва.

Для справки отметим, что ежегодно в Санкт-Петербурге образуется около 1 млн т (около 5 млн м<sup>3</sup>) ТБО и 0,4 млн м<sup>3</sup> осадков городских очистных сооружений.

Объем ТБО по России составляет около 130 млн м<sup>3</sup>. В настоящее время около 124 млн м<sup>3</sup> складываются на специальных полигонах, а остальные уничтожаются на мусороперерабатывающих заводах.

С точки зрения экологической безопасности все ТБО целесообразно разделить на следующие четыре группы: 1) токсичные отходы (отходы, содержащие токсичные тяжелые металлы и их соединения, радиоактивные изотопы, люминесцентные лампы и т. д.);

2) потенциально-токсичные (при переработке генерируют токсичные вещества, загрязняющие окружающую среду); 3) нетоксичные (биологически инертные) отходы (кость, стекло, камень и т. п.);

4) пищевые отходы.

Городские свалки вокруг городов не только занимают обширные территории (для захоронения 1 т ТБО требуется 3 м<sup>2</sup>), но и представляют опасность для здоровья людей и являются потенциальным источником загрязнения подземных вод и распространения неприятных запахов.

Наглядный пример возможных масштабов загрязнения грунтовых вод – случай с военным складом в Скалистых горах (штат Колорадо, США). Из-за протечки хранилищ отходов ряд синтетических веществ попал в грунтовые воды, загрязнив около 50 км<sup>2</sup> территории, окружавшей склад. В этом районе пришлось закрыть множество водяных скважин. Армия США затратила более 200 млн долларов, чтобы очистить местность и предотвратить ее дальнейшее загрязнение. Полагают, что для завершения работы понадобится еще 1,8 млрд долларов.

Городские свалки опасны в отношении пожаров и распространения инфекций. Как правило, спустя год после начала складирования отходов на свалке, начинается интенсивное выделение биогаза, состоящего на 54 % из метана (СН<sub>4</sub>) и на 46 % из диоксида углерода. В процессе разложения 1 т отходов выделяется 11,4 м<sup>3</sup> такого газа, неконтролируемые выбросы которого представляют опасность в отношении взрыва или воспламенения метана, содержащегося в биогазе.

Свалка «живет» долгие годы. Выделение газов из толщи отходов начинается вскоре после ее создания и достигает максимума спустя 25 – 30 лет, после чего газ идет еще около полувека. То есть выделение газов свалкой длится не менее 75 лет.

Среди выделяющихся газов многие имеют сильный неприятный запах (сероводород, меркаптаны, аммиак, летучие амины). Но наиболее негативное воздействие на природную среду оказывают не они, а не имеющий запаха метан. Этот газ обладает способностью задерживать длинноволновое излучение, идущее от поверхности Земли, и таким образом способствовать повышению температуры земной атмосферы (так называемый «парниковый эффект»). «Парниковое» влияние метана в 30 раз выше, чем диоксида углерода, что делает его выделение в атмосферу крайне нежелательным.

Образующиеся в Санкт-Петербурге за год бытовые отходы, если их полностью захоранивать на полигонах, дадут со временем 30 – 40 тыс. т метана (Единая... 2000).

В связи с выделением метана и других горючих газов свалки представляют значительную пожарную опасность. Загоревшуюся свалку погасить очень трудно. Так, весной 1996 г. свалка у пос. Северная Самарка во Всеволожском районе Ленинградской области горела несколько недель, застав удушливым дымом окрестности на много километров вокруг.

Дополнительным источником ТБО являются городские очистные сооружения, в которых в больших количествах накапливается осадок (или ил), состоящий на 70 – 80 % из органических веществ. Он имеет неприятный запах и содержит патогенную микрофлору. Обезвреживание осадка является обязательным условием системы очистки сточных вод, однако в ряде случаев осадок может содержать трудноудаляемые примеси (например, тяжелые металлы).

## 2.4. Основные источники и виды антропогенного загрязнения гидросферы

Гидросфера служит естественным аккумулятором большинства загрязняющих веществ, поступающих непосредственно в атмосферу или литосферу. Это связано с наличием глобального цикла круговорота воды, со способностью воды к растворению различных газов и минеральных солей, а также с тем, что любой водоем служит своего рода ямой, куда вместе с потоками воды смываются с суши всевозможные твердые частицы. Кроме того, вода в силу своего широкого использования в промышленности, сельском хозяйстве, в быту подвержена и непосредственному антропогенному загрязнению. Вместе с тем, будучи естественной средой обитания живых организмов (гидробионтов), вода находится в динамически равновесном состоянии обмена биогенными веществами с водной биотой. Присутствие загрязняющих веществ в водной среде, чуждых живой природе, оказывает влияние на процессы жизнедеятельности отдельных живых организмов и на функционирование всей водной экосистемы.

При изучении процессов загрязнения водных объектов установлены определенные закономерности: 1) неравномерность загрязнения водных объектов на территории страны; 2) периодически возникающие аварийные ситуации, сопровождающиеся массовыми выбросами загрязняющих веществ в водные объекты; 3) формирование устойчивых областей загрязнения, обусловленных постоянным поступлением в водные объекты промышленных, сельскохозяйственных и бытовых сточных вод.

Принято считать, что в промышленно развитых регионах на долю промышленных сточных вод приходится 70 – 80 %, примерно 20 % – хозяйственно-бытовые (коммунальные) стоки, а остальное падает на долю сельскохозяйственных стоков. Основные виды и источники загрязнений водных объектов приведены в табл. 2.8.

Таблица 2.8

### Основные виды и источники загрязнений водных объектов

Вид загрязнений	Отрасль промышленности, для которой характерен указанный вид загрязнений
Тепло	Энергетическая (АЭС, ТЭЦ, ГРЭС)
Радиоактивное	АЭС, военная
Минеральные соли	Химическая
Взвешенные частицы	Коммунально-бытовое хозяйство
Легкоусвояемые и биогенные вещества	Сельское, городское хозяйство
Нефтепродукты	Нефтедобывающая, нефтеперерабатывающая
Ионы тяжелых металлов	Горнодобывающая, машиностроительная
Пестициды	Сельское хозяйство
Красители, фенолы	Текстильная
Высокомолекулярные соединения, лигнины	Целлюлозно-бумажная
Органические растворители	Химическая
СПАВ	Городские стоки

По данным экологического инспектирования, оказалось, что по количеству сбрасываемых сточных вод и степени их загрязнения отрасли промышленности могут быть ранжированы следующим образом:

– целлюлозно-бумажная → химическая → цветная металлургия → черная металлургия → угольная → машиностроение → нефтедобывающая → нефтехимическая → электроэнергетика (Красовский Г. Н., Егорова Н. А., 1991).

Можно выделить шесть следующих наиболее существенных проблем, связанных с водными объектами: эвтрофирование, закисление, загрязнение токсичными химикатами, флуктуации уровня, заиливание и разрушение экосистем.

## Антропогенное эвтрофирование водоемов

Понятие трофности водоемов сформулировано Тинеманном и Науманном в начале XX в. Под этим понятием понимают «кормность», «питательность» водоемов, т. е. обеспеченность пищей населяющих их гидробионтов. Само слово эвтрофный происходит от греческого слова «эвтрофос», что в переводе означает «тучность», «жирность».

*Эвтрофирование* — повышение биологической продуктивности водных объектов в результате накопления в воде биогенных элементов под действием антропогенных и естественных (природных) факторов.

Между эвтрофированием и загрязнением имеется существенная разница, заключающаяся, прежде всего, в том, что загрязнение обусловлено сбросом токсических веществ, подавляющих биологическую продуктивность водоемов, а эвтрофирование до известной степени повышает продуктивность.

Основными источниками загрязнения водоемов биогенными веществами служат смыв азотных и фосфорных удобрений с полей, строительство водохранилищ без надлежащей очистки ложа, сброс сточных вод, в том числе и прошедших биологическую очистку.

Биогенные компоненты поступают в природные экосистемы как водным, так и воздушным путем; сейчас, например, в мире используется свыше 30 млн т/год мыла и детергентов (основанных на фосфатах). В Канаде, например, одному из химиков была присуждена престижная национальная премия за разработку моющих средств (стиральных порошков), не содержащих фосфора.

В эвтрофировании водоемов принимают участие два главных биогенных элемента — азот и фосфор. Если  $N_{\min} : P_{\min}$  (отношение содержания минерального азота к содержанию минерального фосфора) меньше 10, то первичная продукция фитопланктона лимитируется азотом, при  $N_{\min} : P_{\min} > 17$  — фосфором, при  $N_{\min} : P_{\min} = 10 - 17$  — азотом и фосфором одновременно. Установлено также, что азот определяет развитие фитопланктона главным образом в олиготрофных океанических районах и в морских экосистемах, а фосфор во внутриконтинентальных водоемах.

Среди множества биогенных элементов, влияющих на процесс эвтрофирования (азот, кислород, углерод, сера, кальций, калий, хлор, железо, марганец, кремний и др.), для водоемов умеренной зоны решающую роль играет фосфор.

Эвтрофирование представляет собой естественный процесс эволюции водоема. С момента «рождения» водоем в естественных условиях проходит несколько стадий развития: на ранних стадиях — от ультраолиготрофного до олиготрофного, далее становится мезотрофным и в конце концов водоем превращается в эвтрофный и гиперэвтрофный — происходит «старение» и гибель водоема с образованием болота.

Однако под воздействием хозяйственной деятельности этот естественный процесс приобретает специфические черты, становится антропогенным. Резко возрастают скорость и интенсивность повышения продуктивности экосистем. Так, если в естественных условиях эвтрофирование какого-либо озера протекает за период 1000 лет и более, то в результате антропогенного воздействия это может произойти в сто и даже тысячу раз быстрее. Такие крупные водоемы, как Балтийское море, озера Эри, Тахо и Ладожское, перешли из одного

трофического состояния в другое всего за 20 – 25 лет. Данный процесс охватил многие крупнейшие пресноводные озера Европы, США (Великие Американские озера), Канады и Японии.

По образному выражению Ю. Одума, антропогенное эвтрофирование есть злокачественное увеличение первичной продукции в водоеме. Развитие процесса антропогенного эвтрофирования приводит ко многим неблагоприятным последствиям с точки зрения водопользования и водопотребления (развитие «цветения» и ухудшение качества воды, появление анаэробных зон, нарушение структуры биоценозов и исчезновение многих видов гидробионтов, в том числе ценных промысловых рыб).

Первое научное упоминание токсического цветения в пресноводных водоемах Австралии, вызвавшего гибель овец, лошадей, свиней, собак, сделал в 1878 г. Дж. Френсис. С тех пор появилось множество свидетельств таких токсичных цветений в различных водоемах мира. Так, токсичность сине-зеленых водорослей во время их цветения установлена в Киевском водохранилище, на реке Днепр, в Куршском заливе Балтийского моря и т. д. Особенно им благоприятствуют в умеренных широтах подогрев воды в водохранилищах-охладителях и замедленный водообмен. Сине-зеленые водоросли в результате своей жизнедеятельности производят сильнейшие токсины (алкалоиды, низкомолекулярные пептиды и др.), которые сами не используют, но попадая в водную толщу, эти токсины представляют опасность для живых организмов и человека. Они могут вызывать цирроз печени, дерматиты у людей, отравление и гибель животных (Фрумин Г. Т., 2002).

Известны два типа токсинов, образуемых сине-зелеными водорослями (цианобактериями), – нейротоксины и гепатотоксины. Нейротоксины представляют собой алкалоиды, действующие на нервную систему. Цианобактерии, образующие нейротоксины, встречаются сравнительно редко. Гепатотоксины – это циклические гепто- или пентапептиды (то есть короткие цепи белковой природы, состоящие из пяти или шести аминокислот), содержащие необычные аминокислоты. Гепатотоксин, попавший в организм животного, вызывает разрушение печени, и через несколько часов наступает смерть. В литературе не описаны случаи гибели людей от гепатотоксинов цианобактерий, но считается совершенно очевидным, что некоторые люди, умершие от рака печени, убиты цианобактериями.

Токсины находятся в клетках цианобактерий и только после их разрушения поступают в воду. Они весьма устойчивы и не разрушаются при хлорировании воды. Более того, токсины сине-зеленых водорослей сохраняются и в сухих клетках.

По данным мировой статистики, примерно в 40 – 50 % случаев цветения происходит развитие токсигенных цианобактерий. В настоящее время развитие токсигенных цианобактерий приобретает глобальный характер, что обусловлено усилением антропогенного загрязнения водных объектов. Как национальную проблему рассматривают токсичные цветения озер в Англии, Финляндии, Норвегии. В этих странах созданы специальные центры для их изучения и контроля. В литературе описаны наблюдения токсигенных цианобактерий в ряде озер Карелии и в Невской губе.

Интересный пример токсического действия сине-зеленых планктонных водорослей описан для Южной Африки. Там эти явления привлекли особое внимание после сооружения большого водохранилища на реке Вааль в Трансваале, строительство которого было окончено в 1938 г. С 1940 г. по берегам водохранилища были отмечены случаи падежа скота, принявшие массовый характер в 1942 г. во время сильного цветения водохранилища сине-зелеными водорослями. Погибли тысячи голов крупного рогатого скота и овец, гибли также лошади, мулы, ослы, собаки, кролики и домашняя водоплавающая птица. Отмечалось, что слабым ветром водоросли сгонялись к берегу, где концентрировались, и в этих местах животные гибли за считанные часы.

Токсины водорослей являются первопричиной загадочной гаффской болезни, эпидемии которой, начиная с 1924 г., несколько раз наблюдались в окрестностях города Кенигсберга (ныне Калининград), на побережье опресненного залива Балтийского моря Фришес-Гафф. Болезнь поражала рыбаков, занимавшихся промыслом в заливе, и не распространялась на выезжавших на лов в Балтийское море. Гаффская болезнь наступает внезапно, без продромальных симптомов, и выражается в острых мышечных болях при малейших движениях или при прикосновении, в результате чего больные падают и остаются неподвижными, создавая внешнюю картину паралича.

Основным ограничивающим фактором «цветения» сине-зеленых водорослей является уменьшение сброса биогенных веществ (в основном фосфора) в водные экосистемы.

Поскольку эвтрофирование водоемов стало серьезной глобальной экологической проблемой, по линии ЮНЕСКО начаты работы по мониторингу внутренних вод, контролю за эвтрофированием водоемов земного шара.

Основными критериями для характеристики процесса эвтрофирования водоемов являются:

- уменьшение концентрации растворенного кислорода в водной толще;
- увеличение концентрации биогенных веществ;
- увеличение содержания взвешенных частиц, особенно органического происхождения;
- последовательная смена популяций водорослей с преобладанием сине-зеленых и зеленых водорослей;
- уменьшение проникновения света (самозатенение, возрастание мутности воды);
- увеличение концентрации фосфора в донных отложениях;
- значительное увеличение биомассы фитопланктона (при уменьшении разнообразия видов) и т. д.

Отношение общего азота к общему фосфору в водоеме указывает на степень эвтрофирования его водной экосистемы. Для сильно гумифицированных внутренних водоемов  $N_{\text{общ.}} : P_{\text{общ.}}$  имеет порядок 100 и более; для самых чистых олиготрофных и мезотрофных озер – 30 – 40; для эвтрофных водоемов, находящихся под очевидным антропогенным воздействием, – 15 – 25; для гипертрофных водоемов – 12 – 18 (до 3 – 5).

Из множества индикаторов, которыми можно отразить трофическое состояние водоемов, наиболее приемлемы как для прямой спецификации соответствующих категорий трофности, так и для построения математических моделей, следующие:

1) Поступление специфических биогенных веществ.

2) Концентрация биогенных веществ. В настоящее время принятыми критическими концентрациями азота и фосфора (включая общий фосфор, ортофосфаты, общий азот и растворенный неорганический азот – аммоний, нитриты и нитраты) во время интенсивного перемешивания вод, при котором создаются потенциальные условия для цветения водорослей, являются следующие: для фосфора –  $0,01 \text{ г/м}^3$ , для азота –  $0,3 \text{ г/м}^3$ . При более низких концентрациях будет иметь место азотное лимитирование развития водорослей, однако такие концентрации трудно измерить точно.

3) Скорость истощения кислорода в гипolimнионе (гиполимнион – глубинный слой воды в водоеме, залегающий ниже слоя температурного скачка – термоклина). С развитием эвтрофирования пропорционально увеличиваются потери кислорода в водах гипolimниона. Скорость этого истощения используется как индикатор трофического состояния, так как она имеет короткопериодную изменчивость. Этот индикатор может применяться только для характеристики стратифицированных водоемов. Предложены следующие пределы этого

индикатора для разных по трофности водоемов: олиготрофные – менее 250 мг/(м<sup>3</sup> # сут); мезотрофные – 250 – 500 мг/(м<sup>3</sup> # сут); эвтрофные – более 550 мг/(м<sup>3</sup> # сут).

4) Глубина видимости диска Секки. Это наиболее широко используемый (из-за простоты оценки) самый старый метод приближенной оценки трофического состояния водоемов. Диск Секки – стандартный по размеру (200 мм в диаметре) диск с черно-белыми секторами, который опускают в воду до глубины исчезновения его видимости. Эта глубина регистрируется, и диск поднимают вверх;

глубина, на которой диск начинает быть снова видимым, также регистрируется. Глубина, соответствующая видимости диска Секки, является средней из двух ее вышеуказанных значений. Глубина видимости диска Секки обратно пропорциональна плотности популяций водорослей в воде, так как взвешенное вещество будет рассеивать падающий свет и увеличивать его ослабление. Таким образом, глубина видимости диска Секки в воде связана с первичной продуктивностью вод, которая является показателем трофического состояния водоема: олиготрофные водоемы – более 6,0 м; мезотрофные – от 3 до 6,0 м; эвтрофные – менее 3 м.

В качестве прямого индикатора трофического состояния обычно используется концентрация хлорофилла *a*. Хлорофилл *a* (C<sub>55</sub>H<sub>72</sub>O<sub>5</sub>N<sub>4</sub>Mg) является основным фотосинтетическим пигментом, поэтому измеренное значение его концентрации в пробе воды является репрезентативным индикатором биомассы водорослей. Он является полезной и точной мерой эвтрофирования водоемов и поэтому регулярно используется при измерении «откликов» водоемов на биогенную нагрузку с целью их восстановления.

Основная трудность заключается в том, что концентрация хлорофилла *a* увеличивается незначительно при его содержании свыше 100 мг/м<sup>3</sup> независимо от увеличения концентрации биогенных веществ, так как самозатенение приостанавливает дальнейший рост первичных продуцентов.

Пять определений граничных концентраций хлорофилла *a* для олиготрофного, мезотрофного и эвтрофного состояний водоемов суммированы в табл. 2.9, а в табл. 2.10 приведена иная шкала трофических уровней.

Таблица 2.9

**Фиксированные категории трофического состояния по литературным обобщениям**

(Хендерсон-Селлерс Б., Маркленд Х. Р., 1990)

Трофическое состояние	Среднее поступление фосфора, мг/м <sup>3</sup>	Среднее содержание хлорофилла <i>a</i> , мг/м <sup>3</sup>	Средняя глубина видимости диска Секки, м
Ультраолиготрофное	≤ 4,0	≤ 1,0	> 12,0
Олиготрофное	≤ 10,0	≤ 2,5	> 6,0
Мезотрофное	10–35	2,5–8	6–3
Эвтрофное	35–100	8–25	3–1,5
Гипертрофное	> 100	≥ 25	< 1,5

Таблица 2.10

**Шкала трофических уровней по литературным обобщениям**

Диапазон концентраций общего фосфора, мкг/дм <sup>3</sup>	0–10	10–20	> 20
Трофический статус водоема	Олиготрофный	Мезотрофный	Эвтрофный

## Закисление (ацидификация) водоемов

Широко известный ныне термин «кислотные дожди» появился в 1872 г. Его ввел в практику английский инженер Роберт Смит, опубликовавший книгу «Воздух и дождь: начала химической климатологии». Детальными и по-настоящему научными исследованиями кислотных дождей стали заниматься только в конце 1960-х гг.

О вредном воздействии кислотных дождей свидетельствуют следующие примеры. В Канаде из-за частых кислотных дождей более 4000 озер превратились в кислотные водоемы, а 12 000 озер находятся на грани гибели. В Швеции в 18 000 озерах нарушено биологическое равновесие. Кислотные дожди наносят большой урон и лесам: в ФРГ и некоторых районах Швейцарии погибла  $\frac{1}{3}$  всех елей. При анализе соединений, которые являются предшественниками кислотных дождей, а также при определении интенсивности кислотных дождей необходимо учитывать не только антропогенные источники, т. е. обусловленные сознательной деятельностью человека, но и природные источники, например лесные массивы, поскольку они в процессе газообмена выделяют значительное количество органических веществ. Имеет значение и степень урбанизации отдельных регионов, например, выделяемый из антропогенных источников аммиак может существенно влиять на нейтрализацию кислотных компонентов. При этом вследствие загрязнения воздуха природными источниками сокращение промышленных выбросов не всегда может дать требуемый положительный эффект.

К основным загрязнениям атмосферы, которые являются источниками образования кислотных дождей, относятся диоксид серы (SO<sub>2</sub>), оксиды азота (в основном оксид азота NO и диоксид азота NO<sub>2</sub>) и летучие органические соединения.

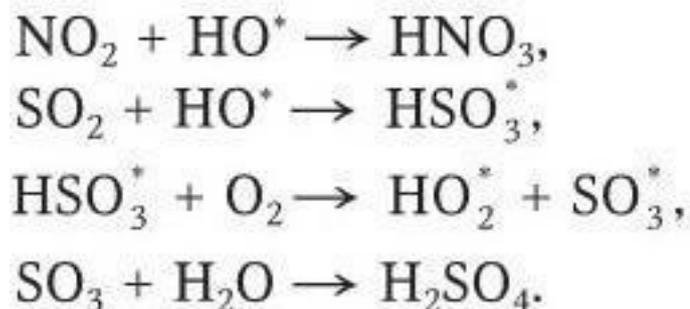
В состав летучих органических соединений входят реакционноспособные алканы – 50 % (пропан, н-бутан и более высокомолекулярные), олефины – 23 % (этилен, пропилен и др.), ароматические углеводороды – 18 % (бензол, ксилолы и др.), альдегиды и кетоны – 8 % (формальдегид, ацетон и др.), органические кислоты – 1 % (муравьиная, уксусная и др.).

Летучие органические соединения, в отличие от оксидов серы и азота, поступают в атмосферу главным образом из природных источников (65 % от общего количества). Основным природным источником этих веществ – растения, в результате жизнедеятельности которых образуются непредельные соединения – терпеновые углеводороды и производные изопрена. Они активно участвуют в химических реакциях, протекающих в атмосфере, способны взаимодействовать с озоном и гидроксильными радикалами, инициируют химические реакции, в результате которых образуется целый ряд продуктов. Из природных источников выделяется более 90 % летучих органических соединений; количество их возрастает при повышении температуры и интенсивности солнечного освещения, т. е. летом их значительно больше, чем зимой. В некоторых районах, особенно в городских, загрязнения такого типа поступают в основном из антропогенных, а не из природных источников.

Атмосферу можно рассматривать как огромную окислительную систему с высоким содержанием основного окислителя – кислорода. Соединения, содержащие атомы С, Н, Si, N-природного и антропогенного происхождения, попадая в атмосферу, превращаются в стабильные долгоживущие соединения (например, CO<sub>2</sub>) или короткоживущие соединения кис-

лотного характера (оксиды азота и серы), которые участвуют в жидкофазных процессах с образованием кислот, удаляемых из атмосферы с осадками. Это и есть кислотные дожди.

В этих превращениях кроме кислорода участвуют озон  $O_3$ , гидроксильный радикал  $HO^*$ , гидропероксидный радикал  $HO_2^*$ , органические пероксидные радикалы ( $ROO^*$ ), пероксиацетилнитрат (ПАН), пероксид водорода ( $H_2O_2$ ), нитрат-ион  $NO_3^-$ . Наиболее реакционноспособный гидроксильный радикал  $HO^*$ , он участвует в окислении оксидов азота и серы в азотную и серную кислоты:



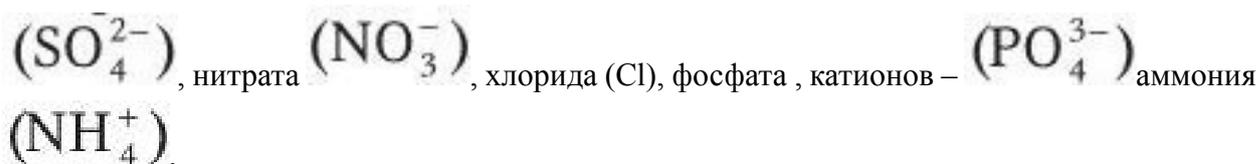
В Средней и Северной Европе, а также Северной Америке кислотные дожди стали важной международной проблемой и даже поводом для конфликтов.

Из всего количества кислот, выпавших с дождями над территорией Центральной Европы, в среднем  $2/3$  приходится на серную кислоту,  $1/3$  – на азотную.

Многие страны Европы, как бы «экспортирующие» и «импортирующие» серу (имеется в виду поступление и вынос серы через воздушные границы), можно условно разделить на государства с положительным и отрицательным балансом. Так, например, Норвегия, Швеция, Финляндия, Австрия и Швейцария больше получают от своих соседей, чем выпускают через собственные границы. Дания, Нидерланды, Бельгия, Великобритания, Германия и Франция больше направляют выбросов диоксида серы к соседям, чем получают от них.

При изучении кислотности водоемов возникает вопрос, в какой степени кислотность определяется выбросами из антропогенных источников и не связаны ли изменения кислотности с природными факторами. В США проведен глубокий геолого-палеонтологический анализ, результаты которого свидетельствуют о том, что кислотность большинства озер в послеледниковый период была не выше pH 8. В настоящее время для тех же зон кислотность гораздо выше (pH 4,6 – 5,0).

При анализе состава кислотного дождя основное внимание обращается на содержание катионов водорода ( $H^+$ ), определяющих его кислотность (pH), а также анионов – сульфата



натрия ( $Na^+$ ), калия ( $K^+$ ), кальция ( $Ca^{2+}$ ), магния ( $Mg^{2+}$ ). Для суммарной характеристики растворенных ионов иногда используют электропроводность.

При pH 7 среда нейтральна (в дегазированном состоянии), при pH < 7 – кислая. Однако это определение кислотности не столь очевидно для природной воды. Вода находится в равновесии с окружающим воздухом, насыщение диоксидом углерода приводит к образованию угольной кислоты с pH 5,6. Это состояние можно считать исходным для определения кислот-

ности природной воды. Как правило, рН большинства рек и озер составляет 6 – 8, при высоком содержании минеральных и органических кислот рН заметно ниже – 3,2. Для засушливых регионов (Индия и другие страны Юго-Восточной Азии) характерны сильнощелочные почвы, и рН вод в них иногда выше 9.

В то же время в природных водах в больших количествах могут присутствовать растворимые карбонаты (обычно их пересчитывают на эквивалентное количество  $\text{CaCO}_3$ ), анионы органических кислот, которые образуются в результате микробиологических процессов, и растворимые гидроксиды металлов. Наличие таких соединений приводит к нейтрализации катионов  $\text{H}^+$ , поскольку органические анионы связываются в слабодиссоциирующие кислоты, а карбонат-анион переходит в бикарбонат-анион. Поэтому введен термин «кислото-нейтрализующая способность» (КНС) воды, который определяется в мг-экв катионов  $\text{H}^+$ , необходимых для достижения рН 5,6. Обычно кислото-нейтрализующая способность дистиллированной воды в равновесии с газообразным  $\text{CO}_2$  равна 0; при наличии указанных выше соединений она больше 0.

Показатель кислото-нейтрализующей способности является наиболее распространенным критерием закисления вод. Разница между суммой катионов (с коррекцией на морскую соль) и радикалами сильных кислот отражает запас или дефицит гидрокарбонатов, а в случае с водами, обогащенными гумусовыми кислотами, – их сумму, т. е. буферную способность системы. Кислото-нейтрализующая способность воды может быть рассчитана двумя способами:

$$\begin{aligned} 1. \text{КНС}_1 &= \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NO}_3^- \\ 2. \text{КНС}_2 &= \text{HCO}_3^- + \text{A}^{n-} - \text{H}^+ - \text{Al}^{n+}. \end{aligned}$$

Содержание элементов представляется в эквивалентах и корректируется на устранение доли морских аэрозолей по соотношению соответствующих элементов к хлору. Принимается, что хлориды в воде имеют морское происхождение. Содержание органического аниона ( $\text{A}^{n-}$ ) рассчитывается по концентрации органического вещества ( $\text{C}_{\text{РОВ}}$ ):

$$\text{A}^{n-} = \text{C}_{\text{РОВ}} \cdot [4,7 - \exp(-0,32 \cdot \text{C}_{\text{РОВ}})].$$

Если химические анализы проведены корректно и баланс ионов сходится, то значения  $\text{КНС}_1$  и  $\text{КНС}_2$  совпадают. Американские исследователи экстремальным считают значение КНС – 50 мг-экв/дм<sup>3</sup>, норвежские специалисты – 20 мг-экв/дм<sup>3</sup>.

Изменение в соотношении молярной концентрации  $(\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-})$  в сторону преобладающего положения сульфатов может являться симптомом закисления вод.  $\text{HCO}_3^- < \text{SO}_4^{2-}$  – есть признак переходного состояния водных объектов к закислению.

Водоемы с различной естественной кислотностью водной среды населяют гидробионты, адаптированные к определенным интервалам концентраций водородных ионов (эврионные организмы приспособлены к наиболее значительным колебаниям рН водной среды, стеноионные, наоборот, жизнеспособны при незначительных колебаниях рН). В

соответствии с предложенной классификацией типов природных водоемов гумидной зоны России в зависимости от фактора рН водоемы различной трофности и состава флоры и фауны подразделяются на нейтрально-щелочные ( $\text{pH} = 6,8 - 8,5$ ), олигоацидные ( $\text{pH} = 6,7 - 5,6$ ), мезоацидные ( $\text{pH} = 5,5 - 4,0$ ) и полиацидные ( $\text{pH} \leq 4,0$ ).

Антропогенное закисление пресноводных экосистем сопровождается глубокими перестройками водных биоценозов на всех трофических уровнях. По мере повышения кислотности водной среды уменьшается видовое разнообразие водных организмов, происходит смена доминантных видов, снижается интенсивность продукционных процессов. Общую направленность экологических изменений при закислении природных вод можно характеризовать как экологический регресс с присущей ему определенной направленностью развития целого комплекса общих по своему экологическому значению признаков: уменьшению видового разнообразия, устойчивости к внешним возмущениям, увеличению энтропии, упрощению межвидовых отношений, уменьшению пространственной гетерогенности, упрощению временной структуры популяций.

Отрицательные экологические последствия закисления пресноводных экосистем обусловлены воздействием на гидробионтов водородных ионов ( $\text{H}^+$ ) токсичных металлов, концентрации которых при закислении возрастают. Кроме прямого воздействия, связанного с изменением химического состава воды, существенное значение имеет и косвенное воздействие, связанное с изменением межвидовых отношений. Активная реакция водной среды (рН) является одним из важнейших экологических факторов обитания гидробионтов. Кроме того, рН биологических жидкостей (крови, гемолимфы) является основой нормального функционирования всех систем организма на уровне биохимических (физико-химических) реакций, например ферментативных. Водородный показатель водной среды играет важнейшую роль в обмене веществ между организмом и средой в экологическом метаболизме. Когда среда подкислена, яйцеклетки, сперма и молодь водных обитателей погибают. Ущерб не ограничивается гибелью водных организмов. Многие пищевые цепи, охватывающие почти всех диких животных, начинаются в водоемах. Прежде всего, сокращается популяция птиц, питающихся рыбой или насекомыми, личинки которых развиваются в воде.

К основным компонентам водной биоты относятся редуценты, разлагающие органические вещества, фитопланктон, зоопланктон, бентос, макрофиты, амфибии и др. Активность фитопланктона снижается при  $\text{pH} \leq 6$ ; при сохранении или частичном увеличении суммарной биомассы одни типы замещаются другими.

Негативные изменения зоопланктона возникают при рН 5, причем особенно сильно они проявляются при повышенном содержании алюминия.

При рН 5 резко снижается популяция рыб (озерной форели). Развитие популяций рыб отражает суммарные функции экосистемы. При рН воды выше 6 развитие популяций рыб устойчиво, некоторые нарушения наблюдаются при рН 5,5. Поддержание популяции при рН менее 5 практически невозможно. Так, при рН ниже 4,5 не обнаруживаются никакие ракообразные, улитки, мидии, и при этом не может жить никакая, имеющая промысловое значение пресноводная рыба.

На развитие популяций рыб влияет содержание в воде кальция и алюминия. Физиологические нарушения при низких рН проявляются в изменении кровяной плазмы и ускоренном вымывании из тканей ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$ . При повышенных концентрациях растворимых форм алюминия нарушаются ионный обмен и процесс дыхания. Как правило, высокая кислотность озер сопровождается повышенным содержанием алюминия, его влияние наиболее сильно при рН 5,2 – 5,5.

Для развития популяций рыб важен катион кальция, который регулирует функции мембран, их проницаемость и интенсивность ионного обмена. В водах с невысокой КНС кон-

центрация  $\text{Ca}^{2+}$  невелика (менее 4 мг/л). Повышенное содержание  $\text{Ca}^{2+}$  компенсирует негативное действие  $\text{Al}^{3+}$  при низких рН. Представляют интерес данные обследования озер в южной части Норвегии: во всех озерах, где отсутствует рыба, отношение  $\text{Ca}^{2+} : \text{H}^+ < 3$ , а в озерах с устойчивыми рыбными популяциями  $\text{Ca}^{2+} : \text{H}^+ > 4$ ;  $\text{pH} \leq 5$  для озер США – показатель отсутствия рыбы, кроме Флориды, где при высоких концентрациях кальция и малом содержании алюминия рыбные популяции устойчивы в озерах с рН 4,0 – 5,5.

На закисление воды болезненно реагируют раковинные моллюски. Если значение рН падает ниже 5,2, то  $\text{Ca}^{2+}$ -обмен у них настолько нарушается, что им грозит гибель. При этих значениях рН раковины медленно разрушаются.

В процессах регулирования водной биоты важную роль играет изменение концентрации растворенного в воде пероксида водорода. Внимание к этой проблеме обусловлено массовой гибелью мальков севрюги в Волге при допустимых нормах основных гидрологических показателей. Молодь погибла в результате нарушения липидного обмена, что сопровождалось блокированием ферментной цепи окисления жира в гликоген. Исследования, проведенные в Институте химической физики, показали, что нарушения обусловлены изменением редокс-состояния природных вод, вследствие отсутствия пероксида водорода. Раньше в водах Волги концентрация пероксида водорода составляла  $3 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а в настоящее время следовые количества его обнаруживают только в небольших притоках. Установлена тесная корреляция между изменением концентрации пероксида водорода в воде и выживаемостью рыбы.

## Химическое загрязнение водных объектов

Загрязнение водных объектов – сброс или поступление иным способом в поверхностные и подземные водные объекты, а также образование в них вредных веществ, которые ухудшают качество поверхностных и подземных вод, ограничивают (исключают) их использование либо негативно влияют на состояние дна и берегов водных объектов.

Загрязнение вод происходит главным образом под влиянием факторов, обусловленных хозяйственной деятельностью человека. В некоторых случаях ухудшение состава вод может обуславливаться процессами вымывания из недр Земли природных запасов минеральных и органических веществ, и тогда употребляется термин естественное загрязнение вод.

Антропогенными факторами загрязнения водных объектов являются: сточные воды промышленных предприятий, населенных пунктов, животноводческих комплексов; смывы с мест разработки полезных ископаемых, судоходство, дождевые и ливневые смывы с водосборных площадей (в том числе с территорий городов, поселков, сельскохозяйственных угодий), загрязненные атмосферные осадки, химизация сельского хозяйства.

Загрязнение вод выражается в изменении их химического и биологического состава и физических свойств. Загрязненными считаются воды, в которых содержание отдельных компонентов химического состава превышает их средние многолетние концентрации и количества, допустимые санитарными нормами, а также те воды, в которых обнаруживаются вещества, не свойственные им в естественном состоянии (нефтепродукты, фенолы, пестициды, поверхностно-активные вещества).

Загрязнение может быть прямым и вторичным. Прямое загрязнение происходит в результате непосредственного воздействия антропогенного фактора на водный объект при поступлении загрязненных поверхностных или подземных стоков, а также при загрязненных или кислых атмосферных осадках. Вторичное загрязнение является следствием первичного. Оно проявляется при десорбции из донных отложений загрязняющих веществ (ЗВ), попавших туда в результате прямого загрязнения; при попадании в водную среду или в илы

продуктов распада ЗВ, более токсичных, чем они сами; как ответная реакция биологической системы на изменение состава водной среды, приводящая к бурному размножению водорослей («цветение» водоемов), патогенной микрофлоры и вирусов, ухудшению качества воды, изменению состава биоценозов и эквотрофированию.

Гидросфера служит своеобразным коллектором отходов хозяйственной деятельности человека. Уязвимость ее к химическому загрязнению обусловлена постоянно происходящим круговоротом воды в природе (осадки, испарение, трансграничные переносы, поверхностный и подземный стоки), в результате которого любое ЗВ, попадающее в атмосферу или вносимое в почву, рано или поздно оказывается в водоемах. Основная нагрузка ложится на пресноводную часть гидросферы – озера, водохранилища, реки, внутренние моря.

Тяжелые металлы, нефть и нефтяные углеводороды, пестициды, фенолы, полихлорированные бифенилы, диоксин и диоксиноподобные вещества, моющие средства – это далеко не полный и постоянно пополняющийся список веществ, попадающих в водную среду.

Нефть может попадать в водные объекты различными путями, например при бурении скважин на нефтяных месторождениях, при авариях танкеров или течи нефти в нефтепроводах, при транспортировке, при переработке сырой нефти, а также при очистке отстойников, танкеров и автоцистерн от старой нефти и нефтепродуктов.

Особо сильные загрязнения в результате утечки нефти происходят при бурении морских скважин и авариях танкеров.

Гидрофобная нефть образует тонкую пленку на поверхности воды; вода становится непригодной для использования при попадании 1 л нефти на  $10^6$  л воды. На открытых водных поверхностях с течением времени образуется эмульсионный слой нефть – вода, который частично препятствует газообмену между водой и воздухом. Этот эффект приводит к тому, что все живые организмы, находящиеся под этой пленкой, постепенно задыхаются. При этом, прежде всего при дыхании, в клетках накапливается диоксид углерода ( $CO_2$ ), что ведет к ацидозу, т. е. подкислению клеточной жидкости. У морских птиц контакт с нефтью приводит к склеиванию оперения; птицы утрачивают способность держаться на воде и быстро гибнут от переохлаждения. Растворимые в воде окисленные компоненты нефти обладают токсическим действием.

В отличие от загрязнений нефтью загрязнения фенолами происходит в значительно меньшей степени. Скорость распада фенолов в воде зависит как от их химического строения, так и от окружающих условий. Особую роль при этом играют УФ-излучение, микроорганизмы и концентрация кислорода в воде.

Фенолы используют для дезинфекции, а также для изготовления клеев и фенолформальдегидных смол. Кроме того, фенолы входят в состав выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей, образуются при сгорании и коксовании дерева и угля.

К долгоживущим вредным примесям в воде относится лигнингидросульфит. Это соединение образуется при обработке древесины гидросульфитом кальция при повышенных температуре и давлении. В результате этой реакции высокомолекулярный лигнин переходит в растворимую в воде форму и таким способом может быть отделен от целлюлозы. Кроме того, из древесины выделяют гемицеллюлозу и сахар. При изготовлении 1 т целлюлозы примерно такое же количество других составных частей древесины идет в отходы, остающиеся в растворе. В то время как гемицеллюлоза (гексозан и пентозан) и сахара сравнительно быстро разрушаются микробиологическим путем, лигнинсульфоновая кислота разрушается очень медленно. Вредное действие лигнинсульфоновой кислоты, прежде всего, сказывается в том, что она увеличивает вязкость воды, а также влияет на ее запах, цвет и вкус. Рыба также приобретает при этом неприятный вкус. Распад лигнинсульфоновой кислоты длится многие недели, поэтому сточные воды целлюлозной промышленности следует рассматривать как долговременный источник загрязнения. Сухую лигниную кислоту можно сжечь,

но при этом образуется большое количество диоксида серы (SO<sub>2</sub>), действие которого также необходимо устранять.

К числу химикатов, распад которых идет с трудом и длится более двух дней, относятся также хлорированные углеводороды, например органические растворители с одним – двумя атомами углерода, полихлорированные бифенилы и хлорорганические пестициды. Хлоруглеводороды могут образоваться уже в самой воде, когда хлорированная вода входит в контакт с продуктами распада гумуса. При этом в первую очередь образуется трихлорметан (CHCl<sub>3</sub>).

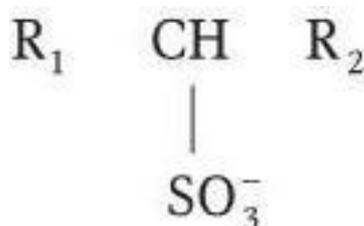
Устойчивость хлорсодержащих органических соединений к процессам распада повышается с увеличением содержания хлора. Устойчивость негалогенизированных соединений повышается с увеличением разветвленности углеродных цепей.

За последние пятьдесят лет появилась большая группа органических соединений, которые создали дополнительную проблему, связанную с загрязнением природных вод: это синтетические поверхностно-активные вещества или детергенты. Эти вещества используют как моющие средства, понижающие поверхностное натяжение воды; их использование часто сопровождается пенообразованием. Возросшая потребность в СПАВ на промышленных предприятиях, а также их использование в быту, прежде всего при стирке, привели к большим скоплениям пены в руслах рек и в водоемах. СПАВ – это моющие средства, флото-реагенты, стабилизаторы эмульсий и пен, гидрофобизаторы, антистатики, ингибиторы коррозии и т. д. Естественно, что объем их производства постоянно растет.

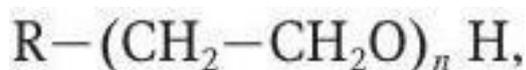
В экономически развитых странах, где широко применяются детергенты, концентрация их в природных водах достигает 3,0 – 9,0 мг/дм<sup>3</sup>. При концентрациях в 1 – 2 мг/дм<sup>3</sup> проявляется способность детергентов к пенообразованию. Они длительное время сохраняются в водной среде. Установлено, что через 3 нед. после загрязнения водоема детергентами, содержание их в воде составляло 50 %, а через 6 мес. – около 45 % от первоначального.

СПАВ представляют собой органические вещества с гидрофильными и гидрофобными участками различного химического строения. СПАВ – вещества с асимметричной структурой, молекулы которых содержат одну или несколько гидрофильных групп и один или несколько гидрофобных радикалов. Такая структура, называемая дифильной, обуславливает поверхностную (адсорбционную) активность СПАВ, т. е. способность концентрироваться на межфазных поверхностях раздела (адсорбироваться), изменяя их свойства.

К наиболее распространенным СПАВ относятся алкилсульфоновые кислоты, у которых остаток серной кислоты образует гидрофильный фрагмент молекулы:



У полиоксиэтиленов, соединений неионного характера, гидрофильная часть молекулы создается за счет спиртовых групп OH. Полиоксиэтилен может образовать сложный эфир с остатком жирной кислоты или простой эфир с остатком высокомолекулярного спирта:

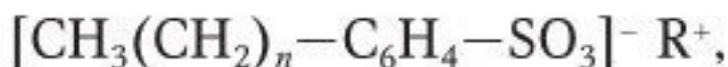


где R – остаток жирной кислоты или высшего спирта.

Алкиламмониевые соединения содержат в качестве полярного компонента положительно заряженную третичную аммониевую группу. Эти соединения проявляют бактерицидное действие:



Накопившийся отрицательный опыт заставил прибегнуть к использованию таких СПАВ, которые разрушаются под действием биологических факторов. К относительно легко разрушающимся относятся СПАВ с неразветвленной цепью, как, например, детергенты неионного характера и алкилбензолсульфонаты:



которые, кроме того, обладают малой токсичностью для человека и рыб. Биотический распад цепей в молекулах таких соединений осуществляется за счет  $\beta$ -окисления, т. е. отщепления остатков уксусной кислоты.

По характеру диссоциации все СПАВ делят на следующие группы: 1) анионные, функциональные группы которых в результате ионизации в растворе образуют отрицательно заряженные органические ионы, обуславливающие поверхностную активность; 2) катионные, функциональные группы которых в результате ионизации в растворе образуют положительно заряженные органические ионы, обуславливающие поверхностную активность; 3) неионогенные, практически не образующие в водном растворе ионов; 4) амфолитные, образующие в водном растворе в зависимости от условий (рН, растворитель и т. д.) или анионоактивные, или катионоактивные вещества.

В отдельную группу выделяют высокомолекулярные (полимерные) СПАВ, состоящие из большого числа повторяющихся звеньев, каждое из которых имеет полярные и неполярные группы.

Незначительные концентрации СПАВ 0,05 – 0,1 мг/дм<sup>3</sup> в речной воде достаточны для активации токсичных веществ, адсорбированных донными отложениями. Кроме того, просачивание в почву и в скопления отбросов вод, содержащих СПАВ, также может привести к активации токсичных продуктов: в этом заключена большая угроза для грунтовых вод.

Токсический эффект воздействия ксенобиотиков на фотосинтез проявляется в виде «мертвых зон», «темных полей», «темных облаков» в толще загрязненной ими воды. Этот эффект является следствием экранирующего влияния ряда химических соединений на фотосинтез. Хорошими «экранами» могут быть лигнины, фенолы, гуминовые и другие вещества, содержащие в своем составе фенольные структуры и имеющие спектры поглощения в диапазоне фотосинтетической активной радиации (ФАР). Многие из перечисленных веществ обладают поверхностно-активными свойствами и в силу «эффекта перераспределения» концентрируются и концентрируют очень многие загрязняющие вещества и патогенные микроорганизмы в поверхностном слое воды в виде тонкой пленки. Эффект перераспределения и концентрирования существенно усиливается при загрязнении водных объектов СПАВ, токсикологическое значение эффекта перераспределения весьма значительно. Многие вещества при этом становятся существенно более токсичными.

Большую опасность представляет загрязнение водных объектов пестицидами. Так, по данным ВОЗ, ежегодно в мире происходит до 500 000 случаев тяжелых отравлений пестицидами.

Среди веществ, загрязняющих водные объекты, наибольший интерес для различных служб контроля качества воды представляют металлы, в первую очередь тяжелые. В значительной мере это обусловлено биологической активностью (токсичностью) многих из них. На организм человека и животных токсическое действие металлов различно и зависит от природы металла, типа соединения, в котором он существует в водной среде, а также его концентрации. В результате усилий химиков-аналитиков многих стран были разработаны методы, позволяющие определять тяжелые металлы на уровне фемтограммов (10 – 15 г) или в присутствии в анализируемом объеме пробы одного атома, например никеля в живой клетке.



Рис. 2.3. Формы существования металлов в водных объектах (стрелкой указано направление снижения токсичности)

Металл-токсикант, попав в водный объект, распределяется между компонентами этой водной экосистемы. При этом он распределяется по следующим составляющим (рис. 2.3):

- металл в растворенной форме;
- сорбированный и аккумулятивный фитопланктоном, т. е. растительными микроорганизмами;
- удерживаемый донными отложениями в результате седиментации взвешенных органических и минеральных частиц из водной среды;
- адсорбированный на поверхности донных отложений непосредственно из водной среды в растворимой форме;
- находящийся в адсорбированной форме на частицах взвеси.

На формы нахождения металлов в водных объектах оказывают влияние гидробионты, например моллюски. Так, при исследовании поведения меди в поверхностных водах наблюдали сезонные колебания ее концентраций: в зимний период они максимальны, а летом снижаются вследствие активного роста биомассы. При осаждении взвешенных органических частиц, адсорбирующих ионы меди, последние переходят в донные отложения, что приводит к наблюдаемому эффекту. Следует учесть также, что в природных водах содержится множество органических веществ, из которых 80 % составляют высокоокисленные полимеры типа гумусовых веществ, поступающие в воду из почв. Основная часть органических веществ, растворимых в воде, представляет собой продукты жизнедеятельности организмов. Эти вещества являются комплексообразующими агентами, связывающими ионы металлов в комплексы и тем самым уменьшающими токсичность металлов (см. рис. 2.3).

## Глава 3

# ПОНЯТИЕ О ПРОМЫШЛЕННЫХ (ПРОИЗВОДСТВЕННЫХ) ЯДАХ И ОТРАВЛЕНИЯХ

Влияние химических веществ возможно при многих видах профессиональной деятельности: получении и переработке природного сырья, изготовлении промышленной продукции, работе на транспорте, сельском хозяйстве и других видах труда. Наибольшая возможность контакта с разными веществами имеется в химической промышленности, так как нередко сырье, промежуточные соединения и конечные продукты способны оказать вредное влияние на здоровье рабочих. Однако в таких отраслях промышленности, как горнорудная, машиностроительная, нефтяная, легкая и многих других, немало производственных участков, где используются или выделяются при определенных операциях химические вещества, которые, поступая внутрь организма или загрязняя кожные покровы, могут вызывать профессиональные отравления. Например, при добыче и первичной переработке нефти могут возникать отравления сероводородом и углеводородами, при взрывных работах в горнорудной и угольной промышленности – окисью углерода, сернистым газом, парами некоторых металлов, в машиностроении – цианистыми соединениями, парами кислот, растворителями, на транспорте – выхлопными газами двигателей внутреннего сгорания и дизельных двигателей, в сельском хозяйстве – ядохимикатами, удобрениями и т. п.

В странах СНГ достигнуты значительные успехи в химизации народного хозяйства, имеется много химических производств. В связи с этим возросло количество промышленных ядов. Повысился риск попадания ядов во внешнюю среду. Значительно возросло загрязнение окружающей среды. Необходимы новые технологии, контроль за состоянием здоровья людей, динамичное наблюдение за наличием различных химических загрязнителей во внешней среде.

*Яды* — вещества, которые, попадая в организм в небольших количествах, вступают в нем в химическое или физико-химическое взаимодействие с тканями и при определенных условиях вызывают нарушение здоровья. Хотя ядовитые свойства могут проявлять практически все вещества, даже такие как поваренная соль в больших дозах или кислород при повышенном давлении, к ядам принято относить лишь те, которые свое вредное действие проявляют в обычных условиях и в относительно небольших количествах.

В отечественной и зарубежной литературе можно встретить многие, подчас противоречивые толкования понятия «яд». Чаще всего яд определяют как вещество, способное в минимальных количествах вызывать тяжелые нарушения жизненных функций или гибель организма. Закономерный интерес вызывают попытки экспериментально установить это «минимальное количество», в частности по летальному эффекту. Так, Ассоциацией промышленных химиков США к ядам отнесены только те вещества, которые вызывают гибель в течение 48 ч половины или более животных в группе 10 белых крыс при введении им исследуемого вещества в желудок в дозе 50 мг или менее, а также в случае такого же эффекта в условиях воздействия на животных того или иного вещества в виде газа, пара, тумана или пыли при их концентрации 2 мг/л и ниже в течение 1 ч или менее.

*Производственными* (промышленными) называют яды, которые влияют на человека в условиях трудовой деятельности и вызывают ухудшение работоспособности или нарушение здоровья – профессиональные или производственные отравления.

Более широким понятием, чем «производственный яд», является термин «вредное вещество», так как он объединяет и яды, и аэрозоли фиброгенного действия. «Вредное вещество» – вещество, которое при контакте с организмом человека в случае нарушения требо-

ваний безопасности может вызывать производственные травмы, профессиональные заболевания или отклонения в состоянии здоровья, обнаруживаемые современными методами, как в процессе работы, так и в отдаленные сроки жизни настоящего и последующих поколений. Изучение ядов является предметом промышленной токсикологии – науки, которая исследует проявления действия производственных ядов на организм, определяет степень опасности, разрабатывает гигиенические нормативы и рекомендации.

Производственными ядами чаще всего являются сырьевые, промежуточные и конечные продукты производства, но ими могут быть также примеси, вспомогательные вещества, отходы. Например, в качестве сырья на химических заводах используют такие яды, как бензол, сероуглерод, анилин, хлор и другие вещества. В производстве серной кислоты токсичными являются промежуточное соединение – сернистый газ и конечный (готовый) продукт – серная кислота. Мышьяк в виде случайной примеси к кислоте или металлу может быть причиной образования очень ядовитого газа – мышьяковистого водорода. В нефтехимических производствах, как правило, используют разные катализаторы, которые в технологическом процессе играют вспомогательную роль, соединения хрома, никеля и др., но иногда вызывают производственные отравления. Наконец, ядами являются некоторые отходы производства, например окись углерода при неполном сгорании угля, окислы азота при работе бензиновых двигателей.

## **Конец ознакомительного фрагмента.**

Текст предоставлен ООО «ЛитРес».

Прочитайте эту книгу целиком, [купив полную легальную версию](#) на ЛитРес.

Безопасно оплатить книгу можно банковской картой Visa, MasterCard, Maestro, со счета мобильного телефона, с платежного терминала, в салоне МТС или Связной, через PayPal, WebMoney, Яндекс.Деньги, QIWI Кошелек, бонусными картами или другим удобным Вам способом.