

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ

Введение в экологическую химию

**Chemie der
Umweltbelastung**

Von Prof. Dr. rer. nat. Günter Fellenberg
Technische Universität Braunschweig

B. G. Teubner Stuttgart 1990

Г. ФЕЛЛЕНБЕРГ

Загрязнение природной среды

Введение
в экологическую химию

Перевод с немецкого

А. В. Очкина

под редакцией
канд. хим. наук К. Б. Заборенко



МОСКВА «МИР» 1997

УДК 54 + 574

Ф 37

ББК 24.4

Фелленберг Г.

Ф37 Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию: Пер. с нем. — М.: Мир, 1997. — 232 с., ил.

ISBN 5-03-002857-9

Учебное издание, написанное немецким автором, посвящено актуальной проблеме, связанной с загрязнением природной среды в результате деятельности человека. Рассматриваются источники и влияние различных посторонних химических веществ на состояние природной среды и освещаются вопросы контроля за содержанием этих веществ.

Для школьников и студентов — слушателей курса охраны окружающей среды, преподавателей средней школы и вузов, химиков широкого профиля и всех, кто интересуется данной проблематикой.

ББК 24.4

Редакция литературы по химии

Издание осуществлено при финансовой поддержке Inter Nationes
(Бонн, Германия)

ISBN 5-03-002857-9 (русск.)

ISBN 5-519-03510-3 (нем.)

© B.G. Teubner, Stuttgart, 1990

© перевод на русский язык, «Мир»,
1997

Предисловие редактора перевода

Исключительное внимание, которое в последние годы уделяется защите окружающей среды во всех странах мира, вызвало появление множества публикаций как научного, так и публицистического характера. Среди них бесспорно должна быть отмечена предлагаемая читателю книга профессора Института ботаники Технического университета в Брауншвейге (ФРГ), видного специалиста в области экологии и защиты окружающей среды, доктора Гюнтера Фелленберга.

Перевод этого учебного издания на русский язык тем более своевременен, что общая озабоченность, связанная с загрязнением окружающей среды и антропогенным вмешательством в нее, не всегда соответствует пониманию обществом вреда, наносимого природе сегодня, и его отдаленных последствий. Огромное количество новых синтетических препаратов и материалов используется в сельском хозяйстве, технике или быту, причем разработка экологически чистых технологий явно отстает от темпов роста производства. Еще в 1979 г. на проходившем в Женеве Международном симпозиуме по охране окружающей среды было отмечено, что «технология, несущая ущерб окружающей среде, — невыгодная и неприемлемая технология». Однако, несмотря на значительные усилия в области охраны природы, за прошедшее время не приходится говорить о повсеместном внедрении замкнутых технологических циклов и методов безотходной технологии во всех областях промышленного производства. Интенсификация производства и более полное использование существующих производственных мощностей далеко не всегда связаны с разумным природопользованием. Рациональное природопользование основывается на двух началах: сохранение природной среды для нормальной жизнедеятельности всего живого, а также бережное использование невозобновляемых природных ресурсов и поддержание возобновляемых. Оба этих аспекта вполне совместимы при условии рациональной организации взаимодействия технически

развитого общества и природы. Развитие материального производства и технический прогресс могут протекать в полном согласии с удовлетворением разумных потребностей человека наряду с бережным отношением к природе.

Основной задачей экологии как науки является установление форм и механизма всех связей между отдельными организмами и окружающей средой. Решение этой задачи крайне усложняется их многообразием. Антропогенное вмешательство в комплекс проблем природного взаимодействия, как случайное, так и целенаправленное, нарушает хрупкое естественное равновесие. Изучение влияния этого вмешательства на биосферу относится к важнейшей проблеме современности.

В ходе материального производства воздействие на природу выражается в самых различных формах, что требует знания нормального существования экосистем в естественных условиях, а также и их изменения в результате антропогенной деятельности. Таким образом еще раз подчеркивается необходимость экологического просвещения населения на всех уровнях образования от дошкольного обучения и до сферы материального производства. Охрана природы уже не является только естественно-научной проблемой; наивысшая угроза дальнейшему нормальному существованию человечества сделала эту проблему социально-политической. В последнее время предложено новое направление: эколюция как синтез экологии и экономики в целях разработки путей развития общества будущего, не наносящего вреда природе. В природоохранном образовании видное место отводится просветительской и учебной литературе, где, несомненно, соответствующее место займет предлагаемая читателю книга профессора Фелленберга.

Автор удачно выбрал основные направления экологической науки. Во введении особенно подчеркнуто, что не только прямое загрязнение наносит урон природе. Существенную роль при этом могут создать и условия, возникшие в результате антропогенного вмешательства, ведущие к протеканию процессов, опасных для всего живого. Примером может служить образование смога в результате фотохимических превращений выхлопных газов автотранспорта. В то же время отмечается, что в ряде случаев антропогенное вмешательство в естественную среду приводит не только к появлению в ней токсичных продуктов, но и к распаду последних, а также к ликвидации загрязнения среды в результате

проходящих в ней превращений. Подобные процессы, как правило, носят биохимический характер и рассматриваются в книге на конкретных примерах. Автор выступает сторонником комплексного подхода к проблеме воздействия на окружающую среду, основанного на учете влияния множества факторов, в том числе климатических условий, состава и структуры почвы, производства продуктов питания (в частности, выращивания сельскохозяйственных культур), содержания радионуклидов и др.

В начале книги (гл. 1) рассмотрены общие проблемы, связанные с загрязнением земной поверхности в глобальном масштабе и нарушением экологического равновесия. При этом сопоставляется ущерб, наносимый природе в результате действия естественных сил и антропогенной деятельности. Отмечается, что последствия деятельности человека зачастую по масштабам уступают природному воздействию, но значительно превосходят его по скорости проявления. Проводится граница между непосредственным воздействием загрязнений (например, действие токсинов на организм, возникновение мутаций и генетические изменения) и косвенным воздействием (например, климатические изменения), когда вызванный эффект (в частности, снижение плодородия почвы) может проявиться значительно позже. Автор много раз подчеркивает необходимость комплексного подхода к обсуждению любого случая насильственного вторжения в экосистему и устранения его последствий.

Затем (гл. 2) рассмотрены пути возникновения загрязнений земной атмосферы. Разобраны основные источники образования твердых частиц пыли, сажи и дымов (естественные источники, промышленные выбросы, газы котельных, сжигание промышленных и бытовых отходов). Приводятся схемы движения и распределения атмосферных загрязнений в зависимости от направления воздушных потоков.

Детально обсуждается влияние загрязненной атмосферы на организм человека как в результате поглощения УФ-лучей, так и при непосредственном попадании твердых частиц в органы дыхания с последующими легочными и аллергическими заболеваниями. Описан ущерб, наносимый сельскохозяйственным культурам и зеленым насаждениям промышленными выбросами. Особенно выделено действие токсичных газообразных и прочих выбросов (оксиды азота, кислотные дожди) на человека и животных, а также на растения и зеленые насаждения. Приведены при-

нципиальные схемы очистки абгазов* промышленных предприятий от ядовитых газов, паров и дымов.

Далее (гл. 3) говорится об охране водных ресурсов — поверхностных и подземных. Как и в предыдущей главе, рассмотрены принятые нормативы и стандарты, перечисляются мероприятия по очистке воды и борьбе с загрязнением водоемов, обработке загрязненных стоков, переработке и регенерации отходов, изоляции или уничтожению опасных загрязнений. Приведены схемы работы очистных сооружений, описан метод биохимической очистки и получения питьевой воды.

О загрязнении почвы говорится в гл. 4. Отмечено, что для почв, в отличие от атмосферы и воды, загрязнения не всегда могут быть быстро обнаружены, оставаясь незамеченными в течение больших промежутков времени. В качестве примеров рассмотрено загрязнение почв солями тяжелых металлов и пестицидами, засоление, повышение кислотности (понижение рН) и т.п.

Приводится описание (гл. 5) самых разнохарактерных соединений, которые могут быть сгруппированы и объединены только по признаку их широкой распространенности и по тому ущербу, который они наносят окружающей среде. Сюда относятся фталаты, хлороуглеводороды, ароматические соединения, диоксины и др. Они находят применение при получении разнородных материалов (пластмасс, растворителей, лаков и красок, пестицидов и др.) и часто встречаются в виде производственных отходов. Описаны свойства наиболее распространенных материалов или соединений, а также тот вред, который может быть нанесен природной среде.

Затем (гл. 6) следует обзор различных продуктов питания и некоторых вопросов продовольственной технологии и в том числе путей проникновения вредных веществ в пищу. В частности указано на возможность завышенного содержания нитратов в растительной пище, солей тяжелых металлов (свинца) в кормах сельскохозяйственных животных, пути проникновения токсинов в консервы, маринады и другие заготовки.

Перечень загрязнений, которые могут быть внесены в природную среду с товарами широкого потребления, приводится в гл. 7. Прежде всего речь идет о различных пестицидах, которые могут попасть в продукты питания. Загрязнения попадают в

* Здесь и далее под термином абгазы подразумеваются выбросы промышленных газов различной природы и происхождения.

окружающую среду и с такими товарами, как моющие средства, лаки и краски, отбеливатели, косметические препараты и др.

Отдельная глава (гл. 8) посвящена роли радионуклидов. Изложены общие сведения о радионуклидах и радиоактивном распаде, ядерных излучениях и их взаимодействии с веществом. Разобраны единицы измерения радиоактивности, дано понятие поглощенных доз ионизирующих излучений, рассмотрены процессы, протекающие в живых тканях под действием облучения. Изложен механизм образования радикалов в нуклеотидах и нуклеиновых кислотах, могущий вызвать мутационные изменения и стать причиной онкологических заболеваний. Рассмотрены источники антропогенного радионуклидного заражения окружающей среды, даны краткие сведения о ядерном оружии; предупреждающе звучат слова об угрозе «ядерной зимы».

Хотя, как это уже было отмечено выше, автор использовал основную литературу по охране природы и защите окружающей среды, обширность проблемы и невозможность охвата всех публикаций оставили некоторые вопросы за рамками обсуждения. Вопросы охраны природы столь многообразны и затрагивают столь различные области, что исчерпать всю тему одной книгой представляется весьма трудным делом. При переводе и редактировании книги нами внесены некоторые дополнения и уточнения, а также дополнительная литература.

Книга написана автором как учебное пособие и может быть использована на разных уровнях обучения. Вместе с тем, актуальность проблемы и уровень изложения позволяют рекомендовать ее для широкого круга читателей, прежде всего тех, кто занимается природоохранной деятельностью и кому не безразличны проблемы экологии.

Выражаю благодарность заведующему кафедрой радиохимии МГУ им. М.В. Ломоносова проф. В.М. Федосееву, доценту В.К. Власову, Т.И. Щербак за помощь и полезные консультации в процессе работы над книгой.

К. Заборенко

Об авторе

Профессор, д-р Гюнтер Фелленберг родился в 1938 г. в г. Гамбурге. В Эрляндском университете изучал биологию, химию и географию на отделении преподавателей для высшей школы. В 1962 г. получил ученую степень по гистологии растений. В 1962 г. работал научным сотрудником в Лаборатории генетики растений Розенхофландбургского Центра, в 1963 г. — научным ассистентом в Институте ботаники Ганноверского университета. В 1963 г. получил ученую степень за работу по изучению процессов образования зародышей; в том же году проходил стажировку для получения звания доцента в Институте ботаники Гейдельбергского университета. С 1970 г. — профессор Института ботаники Брауншвейгского университета. С 1975 г. занимается проблемами методики преподавания в высшей школе курса по охране окружающей среды.

Предисловие автора

Последние годы убедили нас в том, что вторжение человека в природу наносит ей не только непосредственный ущерб, но и вызывает ряд новых процессов, разрушающих окружающую среду. На протяжении ряда лет уже было установлено, например, что окислительное действие лос-анджелесского смога в США, образованного выхлопными газами автомашин, приводит в результате фотохимических процессов к разрушению озона и различным превращениям высших углеводов. Множество химических реакций вызвано антропогенным вмешательством в окружающую среду. Некоторые из них образуют токсичные продукты, но в ряде случаев, напротив, происходит распад или обеззараживание загрязняющих природу продуктов, и именно этот тип химических превращений может быть с успехом использован при технологической очистке производственных или бытовых отходов. Таким образом, химия приобретает особое значение в защите среды обитания от загрязнений.

Изучение природы загрязнений и наносимого ими ущерба показало, что во многих случаях большое участие в этом процессе принимают ферменты, а значит, наносимый вред связан не только с химическими, но и с биологическими процессами. В дальнейшем биохимические процессы будут рассматриваться только в отдельных случаях, однако следует всегда иметь в виду воздействие, в том числе и отрицательное, которое могут оказывать продукты жизнедеятельности людей, животных и растений на природу.

На ряде примеров мы покажем, что на ход химических превращений, приводящих к образованию вредных для окружающей среды веществ, оказывают влияние климат, состояние почвы, производство продуктов питания, уровень радиоактивности и пр. Это еще раз убеждает нас в том, что такая сложная проблема, как охрана природной среды, не может рассматриваться односторонне; очевидно, при ее изучении необходим многоплановый подход.

Поскольку проблемы, связанные с охраной окружающей среды, отличаются исключительным разнообразием, мы сделали попытку выделить отдельные области и рассмотреть наиболее важные и типичные процессы, изложив их в простой и наглядной форме.

Идея написания этого руководства была подана профессором, доктором А. Хопфом, принявшим деятельное участие в издании книги и оказавшим неоценимую поддержку при подготовке рукописи к печати, за что я выражаю ему глубочайшую признательность. Приношу также благодарность доктору П. Шпулеру за создание дружеской творческой атмосферы, в которой протекала работа, и за неизменную помощь и поддержку.

Брауншвейг, лето 1990

Г. Фелленберг

1. Как проявляется воздействие на природу?

1.1. Естественные источники воздействия на природную среду

При изучении проблем, связанных с воздействием на окружающую среду, прежде всего следует отметить, что они не являются такой четко очерченной областью, как это представляется на первый взгляд. Конечно, в некоторых случаях эти вопросы решаются достаточно однозначно. Так, например, утечка из хранилища на химическом предприятии высокотоксичного соединения 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксина (ТХДД) в 1976 г. (Севезо, Италия), приведшая к трагическим результатам для людей и животных, несомненно, должна рассматриваться как прямое воздействие на природу. Но как быть с образованием оксидов азота при работе автомобильного двигателя? Естественное поступление оксидов азота в атмосферу во много раз превосходит вклад, обусловленный антропогенной деятельностью. Можно ли в этом случае говорить о существенном воздействии на природу? Этот вопрос обстоятельно будет разобран в дальнейшем (разд. 2.2.6). Проблема усложняется также и тем, что условия жизни на нашей планете не сохраняются постоянными, а непрерывно изменяются во времени.

В качестве примера можно рассмотреть земную атмосферу. Конечно, невозможно с уверенностью говорить об ее первоначальном составе. Если исходить из предположения, что она образовалась в результате газообразования при остывании раскаленной земной оболочки, то состав этих газов должен быть сходен с составом продуктов вулканической деятельности, т. е. около 80% водяных паров, 10% диоксида углерода, 5—7% сероводорода, 0,5—1% водорода, азота и оксида углерода, а также следы метана, хлороводорода и благородных газов. По другой схеме содержание метана должно быть значительно выше. Единственно бесспорным является только то, что в составе этих газов отсутствовал свободный кислород. Доказательством этому служит находка в руслах прежних рек отшлифованных гольшей, состоящих из уранинита (главным образом UO_2) и пирита (FeS_2) с воз-

растом 2,5 млрд. лет. Если бы атмосфера того времени содержала свободный кислород, то эти легко окисляющиеся соединения* не смогли бы сохраниться в составе минералов. Только при появлении на планете организмов, осуществляющих процессы фотосинтеза, стало возможным расщепление воды на водород и кислород. При этом водород связывается с углеродом, образуя органические соединения, а свободный кислород, в молекулярной форме, накапливается в атмосфере. Первоначально свободный кислород растворялся в водах Мирового океана, где и осуществлялись все процессы фотосинтеза. Однако по мере насыщения воды кислородом последний начал выделяться и постепенно накапливаться в атмосфере. В настоящее время земная атмосфера состоит примерно из 78% азота, 21% кислорода, 0,9% аргона, 0,4—4% водяных паров, 0,03—0,034% диоксида углерода и следов других газов.

Изменения состава атмосферы оказали огромное влияние на жизнедеятельность обитателей нашей планеты. Первоначально в восстановительной среде простейшие одноклеточные организмы участвовали только в энергетически невыгодных реакциях гликолиза; лишь с появлением в атмосфере свободного кислорода стало возможным окисление и разрушение энергетически богатых субстратов. Продуктами распада органических соединений являются CO_2 и H_2O . Этот процесс осуществляется с появлением таких организмов, как эукариоты**, что привело к процессам дыхания, дало толчок бурному развитию новых форм и видов живых организмов; если в период, отстоящий от нашего времени на 3,5—1,5 млрд. лет, существовали только бактерии и сине-зеленые водоросли, то за последние 1,5 млрд. лет возникли все виды животных, а также водоросли, грибы и растения. За эти последние 1,5 млрд. лет установилось и содержание кислорода в атмосфере, составлявшее сначала около одного процента и достигшее в настоящее время 21%.

Изменение состава земной атмосферы, климатических условий, теплового режима земной поверхности и окислительные процессы в горных породах в свою очередь привели к глубоким

* Это утверждение спорно. Состояние U^{4+} вполне устойчиво в кристаллической твердой фазе и встречается в образцах много большего возраста. — *Прим. ред.*

** Эукариоты — организмы, клетки которых содержат оформленные ядра. К ним относятся все высшие животные и растения, водоросли, грибы и простейшие. — *Прим. ред.*

изменениям и преобразованию жизненного пространства вплоть до исчезновения некоторых форм и видов живых организмов и появления новых. Хотя это зачастую связано и с генетическими процессами, несомненно роль изменения окружающей среды в подобной смене видов. Так, например, существовавшие в конце карбонового периода (около 280 млн. лет назад) многочисленные формы папоротников, плаунов и хвощей, давшие впоследствии огромные отложения каменных углей, постепенно исчезли по мере наступления в европейской зоне холодного и сухого климата. Мировая история показывает, что смена форм и видов живых организмов, связанная с изменением внешней среды, — вполне естественное явление.

Должны ли беспокоить нас наблюдаемые изменения внешней среды, когда естественные преобразования в ходе истории по своим последствиям значительно превосходят все результаты антропогенного вмешательства? Может ли вмешательство человека в дела природы создать такие условия, что не сработает механизм естественного саморегулирования и обновления? Эти вопросы задают не только малокомпетентные люди, но и специалисты. Проблема заслуживает серьезного рассмотрения и глубокого изучения.

1.2. Сравнение результатов антропогенного вмешательства и естественных изменений природной среды

Чтобы ответить на сформулированные выше вопросы, необходимо сопоставить результаты изменений окружающей среды, вызванные деятельностью человека и естественными причинами. При этом следует использовать три критерия: количественный фактор, фактор времени и токсичность продуктов, возникающих в результате антропогенной деятельности.

Давая чисто количественную оценку антропогенному вмешательству в природную среду, следует прежде всего отметить, что оно не идет ни в какое сравнение с изменениями, вызываемыми естественными причинами в атмосфере и литосфере, как это уже было вкратце описано. Содержание газов антропогенного происхождения в атмосфере составляет обычно миллионные — миллиардные доли (10^{-6} — 10^{-9}), т. е. лежит в области следовых концентраций. В больших городах и промышленных районах загазованность значительно выше, чем в среднем по всей планете, однако и здесь она лежит в области миллионных долей. Такая

же картина наблюдается и в литосфере, и в гидросфере. Только на отдельных участках земного и водного пространства загрязнения могут достигать величины порядка процентов. Так, например, содержание солей в Байкале повысилось от 0,8% до 2,7% в результате чрезмерного использования вод озера для сельскохозяйственных целей.*

Хотя в глобальном масштабе изменения природной среды, вызванные деятельностью человека, количественно незначительны, они заметно отличаются по скорости своего протекания от изменений, вызванных естественными причинами. Естественные изменения по сравнению с продолжительностью человеческой жизни протекают крайне медленно и внешне почти незаметны. Антропогенное вмешательство, напротив, проявляется весьма быстро, что особенно заметно в последнее столетие. Обогащение земной атмосферы кислородом от 1% до 21% продолжалось от одного до полутора миллиардов лет, что составляет, примерно, 0,004% в 200000 — 300000 лет. В то же время в результате человеческой деятельности содержание CO_2 в воздухе увеличилось на 0,004% в течение нескольких последних десятилетий. Это сравнение нельзя считать вполне корректным, так как повышение концентрации кислорода в воздухе со временем шло не линейно, однако оно позволяет судить об относительной скорости естественных и антропогенных изменений в природной среде. Естественные изменения происходят столь медленно, что для всего живого на Земле сохраняется возможность генетически приспособиться к изменениям окружающей среды, в то время как антропогенное вторжение в природу не оставляет никаких шансов на это приспособление, особенно для высших организмов.

Другая особенность антропогенного воздействия на природу состоит в том, что при этом образуется ряд высокотоксичных продуктов, опасных и для человека, и для всего живого. Возникновение токсичных загрязнений может быть связано как с накоплением природных элементов или соединений, обладающих токсичностью, так и с получением новых веществ, представляющих

* Данное утверждение сомнительно. Озеро Байкал относится к числу чистейших водохранилищ планеты (концентрация солей 2,7% характерна только для морской воды). Проблема Байкала действительно существует, но она связана не столько с использованием его воды «для сельскохозяйственного производства», а главным образом со строительством и эксплуатацией целлюлозного комбината, попаданием в озеро минеральных удобрений и других загрязнений с водами рек, впадающих в Байкал, с неорганизованным туризмом и т. п. — *Прим. ред.*

опасность для биосферы. В первом случае примером служит загрязнение природной среды солями тяжелых металлов (свинец, хром, кадмий и др.). Во втором — синтез пестицидов, некоторых галогенсодержащих органических соединений и т. п.

1.3. Сравнительная оценка факторов воздействия на природную среду

Часто приходится сталкиваться с мнением, что активное вмешательство человека в природу способствует росту его благосостояния. Однако это односторонний подход. Если вмешательство в природу и не угрожает непосредственно человеку, все же в результате страдают другие живые существа на нашей планете; помимо ущерба, наносимого биосфере, при этом возможны и иные изменения на поверхности планеты, в частности, перемена климата. Все связанные с этим перемены, не оказывая прямого действия на организм, постепенно изменяют жизненное пространство, что неизбежно сказывается на жизнедеятельности человека. Рассмотрим ряд примеров.

Нормальное состояние человеческого организма определяется помимо прочего, достаточным наличием продуктов питания растительного происхождения. Для выращивания сельскохозяйственных культур нужны плодородная почва, вода, солнечный свет при умеренном ультрафиолетовом облучении, подходящая температура и пр. Все изменения, происходящие при этом, например в почве, отражаются на человеке. Химикаты, поглощаемые растениями, в дальнейшем попадают в организм человека с продуктами питания. Поэтому необходимо обратить особое внимание на то, чтобы вещества, вносимые в почву для питания растений, не были вредными для организма человека либо перерабатывались растениями в такую форму, которая была бы приемлема для человека. Неважно, идет ли здесь речь об удобрениях, пестицидах или других препаратах, поглощаемых растениями, так как растения усваивают любые вещества, будь это, например, соединения кадмия или радиоактивный цезий. Поэтому необходимо предусмотреть природу и характер всех веществ, которые могут прийти в соприкосновение с растениями. Кроме того, успешное развитие овощных и садовых культур зависит от условий их выращивания, в том числе от влияния сельскохо-

зайственных вредителей, питающихся растениями, и их антагонистов энтомофагов (пожирателей насекомых), препятствующих размножению вредных насекомых; взаимоотношение этих категорий в биоценозе является предметом экологических исследований.

Все направления и особенности нарушений природной среды можно проследить, только тщательно изучая отдельные этапы взаимодействия между организмами в общем цикле превращений. Ограничиваясь указанием на сложность и многогранность всей проблемы вторжения в природную среду, переходим к рассмотрению ее чисто химических аспектов.

2. Изменения в атмосфере

2.1. Пыль и аэрозоли

Говоря о загрязнении природной среды, в первую очередь следует остановиться на загрязнении атмосферы. К вредным выбросам, загрязняющим атмосферу, относятся атмосферная пыль, газы и пары, которые прямо или косвенно отражаются на условиях жизни человека. Находящиеся в воздухе пыль и аэрозоли, как правило, не вступают в какие-либо особые химические реакции, но в сочетании с другими факторами могут нанести существенный ущерб здоровью человека.

2.1.1. Характеристика загрязнений

Под атмосферной пылью понимают взвешенные в воздухе твердые частицы с диаметром более 1 мкм. Эти частицы трудно классифицировать химически, так как они могут представлять собой как частицы кварца, так и органические материалы самого различного происхождения, в том числе и цветочную пыльцу растений. Если говорить о составе атмосферной пыли в глобальном масштабе, то следует считать, что она в основном имеет минеральное происхождение, но в отдельных районах состав может меняться с изменением источников образования атмосферной пыли: здесь могут преобладать соединения щелочных и щелочноземельных металлов, тяжелые металлы, углеводороды и, наконец, споры растений.

Аэрозоли представляют собой коллоидные системы, в которых дисперсионной средой служит, как правило, воздух. Диаметр диспергированных частиц, согласно определению коллоидных систем, лежит в пределах 0,1—0,001 мкм. В отличие от атмосферной пыли аэрозоли содержат не только твердые, но и жидкие частицы, образованные при конденсации паров или при взаимодействии газов. Жидкие капельки могут содержать и растворенные в них вещества. Обычно к аэрозолям относят и капельки диаметром 0,1—1 мкм, тогда как твердые частицы того же размера относят к аэрозолям реже, часто их характеризуют как тончайшую пыль.

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. Этот вопрос будет предметом обсуждения в следующем разделе.

2.1.2. Возникновение и время пребывания в атмосфере

Прежде всего необходимо рассмотреть основные источники образования атмосферной пыли и аэрозолей.

Атмосферная пыль и аэрозоли могут иметь как природное, так и антропогенное происхождение (производственные и бытовые выбросы). В результате природных процессов частицы солей попадают в воздух из морской воды, минеральная пыль — из сухой почвы, пыль и зола — при вулканических извержениях, твердые частицы дымов — при лесных пожарах и, наконец, такие твердые продукты, как нитраты и сульфаты, образуются в результате газовых реакций.

Атмосферная пыль и дымы антропогенного происхождения образуются в результате промышленных выбросов; зола и дымы — при сжигании топлива в промышленных, бытовых и транспортных котельных установках, ряд химических продуктов — при взаимодействии газов, среди этих продуктов особую роль играют сульфаты (см. разд. 2.2.5.3).

При образовании частиц пыли из почвы не всегда ясно, является ли бесплодная земля результатом природных или антропо-

генных процессов, поэтому нужно с осторожностью судить об источнике происхождения этой пыли и давать этим процессам количественную оценку. Но, несмотря на неопределенность при установлении первоначального источника образования пыли, можно все же считать, что из 1670 мегатонн пыли и аэрозолей, ежегодно выносимых в атмосферу, значительно больше половины приходится на долю природных процессов.

Время пребывания частиц в атмосфере и, следовательно, их распространение по земной поверхности зависит как от их величины и плотности, так и от скорости распространения ветров, а также от того, на какую высоту частицы были подняты первоначально. Крупные частицы обычно оседают в течение часов или суток, тем не менее они могут переноситься на сотни километров, если в начале оказались на достаточной высоте. Так, например, пыль пустыни Сахара можно обнаружить на юге США, в Центральной и Латинской Америке. Частицы этой пыли имели в поперечнике 12 мкм и выше, средняя плотность составляла $2,5 \text{ г/см}^3$. При этом речь идет не о следовых количествах: ежегодная масса атмосферной пыли, выносимой из Сахары, по приблизительным оценкам составляет от 100 до 400 Мт. При этом пыль частично остается сухой, частично прибивается к земле дождями.

Те частицы, которые по своему поведению сходны с частицами газов (диаметр 1 мкм и меньше), в значительно меньшей степени подвержены действию атмосферных осадков, время их пребывания в нижних слоях атмосферы составляет 10 — 20 суток. Это время бывает достаточно для распространения частиц по всему полушарию (хемисфере). Однако переход из северного полушария в южное в течение 20 суток не представляется возможным, поскольку экваториальная зона низкого давления вокруг Земли значительно затрудняет обмен воздушными массами между двумя полушариями (рис. 2.1).

Если пыль и аэрозоли достигают верхних слоев тропосферы, то они могут проникнуть и в стратосферу с помощью горизонтальных воздушных потоков между тропосферой и стратосферой с завихрениями на флангах (рис. 2.2).

При вулканических извержениях частицы золы и пыли могут подниматься на высоту до 20 км и выше, как это наблюдалось на о. Кракатау в 1883 г. и о. Святой Елены в 1980 г. Продолжительность существования пыли и аэрозолей в стратосфере составляет 1—3 года.

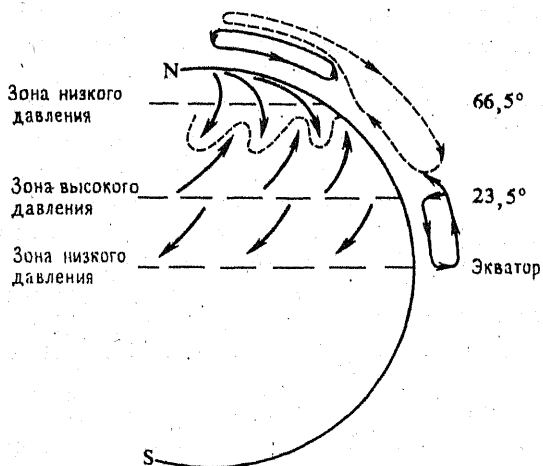


Рис. 2.1. Пояс ветров Земли.

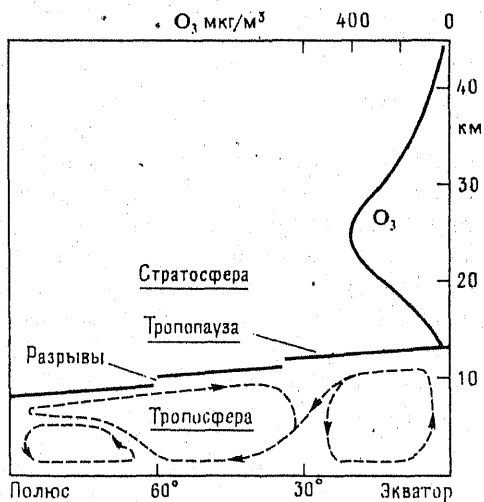


Рис. 2.2. Вертикальное строение атмосферы Земли.

Атмосферные пыль и аэрозоли, накапливающиеся над городами и промышленными зонами, имеют лишь региональное значение. Они образуют сгущения над первоначальными источниками, но при сильном движении воздушных масс эти загрязнения могут разноситься в подветренную сторону.

В областях с умеренным климатом выделение пыли в атмосферу заметно зависит от времени года; ее образование по естественным причинам достигает максимума в жаркие летние месяцы, а выделение пыли антропогенного происхождения над городами и густо населенными районами максимально в отопительный зимний период. Главной причиной в последнем случае являются продукты, образующиеся при работе промышленных и бытовых котельных.

Область распространения пыли и аэрозолей, образующихся в закрытых помещениях, имеет четко ограниченный местный характер. При отсутствии вентиляции и вытяжных устройств концентрация загрязнений может приобрести такие размеры, что станет опасной для организма. Это особенно характерно для загрязнений, вызывающих аллергию.

2.1.3. Состояние загрязнений в атмосфере

2.1.3.1. Влияние загрязнений на тепловой режим атмосферы

Атмосферная пыль и аэрозоли ослабляют солнечное излучение в результате рассеяния, отражения и поглощения лучей. Эти процессы, связанные с действием диоксида углерода и других газов, поглощающих ультрафиолетовое излучение, заметно влияют на климат и нуждаются в более подробном рассмотрении.

У частиц с диаметром более 1 мкм поглощение инфракрасных лучей значительно возрастает, в результате чего воздушные слои, содержащие подобные частицы, нагреваются, а нижние слои соответственно остаются более холодными. Частицы меньшего размера способствуют рассеянию света, но при диаметре менее 0,4 мкм (т. е. меньше, чем длина волны видимого света) они не оказывают заметного влияния на рассеяние света, хотя в соответствии со своей химической структурой могут поглощать ультрафиолетовые лучи.

Частицы темного цвета, например частицы сажи, естественно, сильнее всего поглощают видимый свет и инфракрасные лу-

чи, что приводит к самому интенсивному охлаждению земной поверхности (см. разд. 8.7).

Основная часть тропосферных и стратосферных аэрозолей состоит из частиц диаметром порядка 1 мкм и меньше. Эти частицы в первую очередь приводят к рассеянию в видимой области спектра, инфракрасное излучение они поглощают незначительно. В настоящее время плотность аэрозолей в тропосфере такова, что она приводит к понижению температуры земной поверхности приблизительно на $1,5^{\circ}\text{C}$. В качестве сравнения можно отметить, что облака и водяные пары в атмосфере понижают температуру земной поверхности примерно на 15°C . Если содержание аэрозолей в тропосфере увеличится в два раза, то это вызовет охлаждение земной поверхности более чем на $1,5^{\circ}\text{C}$, но не в два раза. Принято считать, что кратковременные изменения содержания аэрозолей могут привести к климатическим изменениям. Но эти предположения некорректны, поскольку влияние загрязнений атмосферы аэрозолями следует рассматривать в совокупности с другими факторами: отражательной способностью земной поверхности, содержанием в тропосфере газов, поглощающих тепло, а также с наличием в стратосфере газов, разрушающих озон.

В настоящее время отсутствуют данные о влиянии аэрозолей в стратосфере при высоте около 20 км на температуру в тропосфере и климатические изменения. Даже мощные вулканические выбросы не вызывают заметных климатических изменений, хотя при этом температура в стратосфере поднимается на несколько градусов. Так, например, при извержении вулкана Агунг на о. Бали в 1963 г. в течение трех лет существовал стратосферный слой из частиц пыли и аэрозолей, вызвавший повышение температуры в загрязненной нижней части стратосферы на $6\text{--}7^{\circ}\text{C}$ по сравнению с первоначальным значением до извержения. При этом температура нижних слоев воздуха, близких к поверхности земли, понизилась всего на несколько десятых градуса, что не вызвало заметных климатических изменений.

Проведенные в США исследования показали, что за прошедшие 20 лет содержание сернокислотных аэрозолей в стратосфере ежегодно увеличивается примерно на 9%. Этот прирост приводит к постоянному появлению в ней серосодержащих образований антропогенного происхождения. Каждые 7,5 лет плотность сернокислотных аэрозолей в стратосфере удваивается. При такой скорости прироста сернокислотных аэрозолей за 25 лет их плотность удесятерится. Это окажет такое же действие, что и извер-

жение вулкана Агунг. Если последуют новые мощные вулканические извержения или в стратосфере появятся какие-либо газы, поглощающие тепло, то возможно заметное изменение климата, но на охлаждение воздушных масс, близких к земной поверхности, больше влияют теплопоглощающие газы в тропосфере (разд. 2.2.4.2). Тем не менее необходимо внимательно следить за накоплением в стратосфере пыли и аэрозолей и за изменением в их поведении.

2.1.3.2. Химические реакции в тропосфере и стратосфере

До сих пор систематически велись только измерения содержания соединений серы в стратосфере, процессы их образования все еще окончательно не ясны. Наиболее достоверной представляется реакция между диоксидом серы SO_2 и озоном O_3 , однако необходимо учитывать и возможность взаимодействия SO_2 с радикалами типа OH^\bullet .

Для тропосферы бесспорно установлено образование сульфатов в результате реакции SO_2 с радикалами OH^\bullet . При этом радикалы OH^\bullet образуются по цепным реакциям, сопровождающим фотолиз озона. Содержание озона в тропосфере составляет 10—100 млрд⁻¹ (млрд⁻¹ — миллиардные доли, или число частей на миллиард. — *Ред.*). Под действием света озон претерпевает превращения, образуя либо атомарный кислород в основном состоянии $\text{O}({}^3\text{P})$, либо возбужденный кислород в синглетном состоянии $\text{O}({}^1\text{D})$:



Возбужденный кислород с атмосферными парами воды может образовать радикалы OH^\bullet :



Исключительно высокореакционноспособные радикалы OH^\bullet дают с SO_2 серную кислоту:



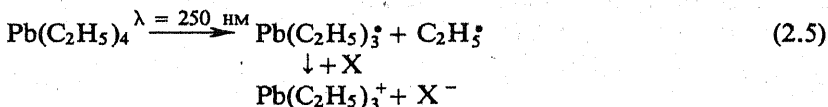
В эту реакцию вступает не только SO_2 антропогенного происхождения, но и диоксид серы, полученный из восстановленных

форм природных соединений серы, которые, видимо, окисляются с помощью радикалов OH^\bullet в SO_2 .

Тропосферные аэрозоли серной кислоты, в отличие от стратосферных аэрозолей, могут сохраняться в атмосфере только несколько суток — они либо выпадают в осадки вместе с дождями, либо откладываются в твердом виде. Выделение сульфатных осадков будет рассматриваться в связи с превращениями SO_2 (разд. 2.2.5.4 — 2.2.5.6).

В тропосфере нейтрализация кислотных загрязнений осуществляется в первую очередь пылевидными частицами щелочного и щелочноземельного характера. В настоящее время эти процессы не получили количественной оценки. Скорее всего они играют большую роль в промышленных районах и больших городах, чем в сельской местности. В ФРГ за последние 30 лет выбросы пыли сократились в 10 раз, хотя кислотные загрязнения и уменьшились в значительно меньшей степени, — очевидно, эффект нейтрализации проявляется слабее, чем в пятидесятые годы (XX столетия. — *Ред.*).

В выхлопных газах автомашин, двигатели которых работают на моторном топливе с антидетонационными добавками на основе тетраэтилсвинца, можно обнаружить несгоревший тетраэтилсвинец (ТЭС). Выбросы последнего особенно велики при запуске холодного мотора, при этом концентрация ТЭС в выхлопных газах может составлять 5 мг/м^3 . В городском воздухе идет разбавление до концентрации $0,1\text{—}1 \text{ мкг/м}^3$. Чрезвычайно летучий, хотя и кипящий только при 200°C , тетраэтилсвинец распространяется по воздуху и может достичь местности с незагрязненным воздухом. При этом переносе ультрафиолетовые лучи с длиной волны 250 нм превращают ТЭС в радикал, который в присутствии еще неизвестного акцептора электронов (X) образует ион тетраэтилсвинца:

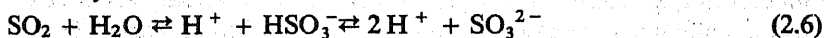


Эта реакция протекает, видимо, на известном удалении от Земли, где ультрафиолетовое излучение уже не очень ослаблено пылью и аэрозолями, находящимися вблизи поверхности. Особо характерное свойство $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3^+$ состоит в том, что благодаря его ионному характеру проявляются гидрофильные свойства, а

наличие групп C_2H_5 придает липофильный характер. Благодаря этим качествам ион тетраэтилсвинца может проходить через клеточные мембраны и отлагаться внутри организма на серусодержащих белковых молекулах. Пока нет прямых указаний об опасности ионов ТЭС для живых организмов. Считают, что ион тетраэтилсвинца может обладать токсическим действием ввиду токсичности самого ТЭС. Возможен другой (не по уравнению 2.5) механизм образования иона тетраэтилсвинца — биологический.

2.1.3.3. Роль загрязнений в процессах коррозии металлов и при разрушении силикатных покрытий

Пыль и аэрозоли играют важную роль при коррозионных процессах на металлах и силикатных покрытиях, так как они образуют отложения на гладких поверхностях. Пыль, как правило, содержит гигроскопичные включения, к ним в первую очередь относятся сульфаты и хлориды, которые удерживают влагу. Во влажной пленке пыли растворяются такие кислотные газы, как SO_2 и HCl . Диоксид серы, реагируя с водой, образует сернистую кислоту:



которая либо под каталитическим воздействием включений различных тяжелых металлов, либо по реакции с радикалами OH^\bullet , образованными фотохимическим путем, превращается в серную кислоту по уравнению 2.4. К этому присоединяются сернокислотные аэрозоли, также образованные фотохимически в тропосфере; они отлагаются на поверхности металлов и каменной облицовке. Таким образом возникают особенно характерные для больших городов и их окрестностей тончайшие налеты сульфатов на всех открытых поверхностях. Серная кислота, удержанная осадками пыли и аэрозолей, вызывает значительно более усиленную коррозию камня, стекла и металлов, чем в отсутствие этих загрязнений в атмосфере.

2.1.3.4. Влияние загрязнений на здоровье человека

Наряду с накоплением и созданием разрушающей реакционной среды на твердых неорганических материалах пыль и аэрозоли могут нанести значительный ущерб человеческому организ-

му, разрушая здоровье людей как прямым, так и косвенным образом.

2.1.3.4.1. Снижение активности УФ-лучей и образование витамина D

Ослабление потока солнечных лучей, приходящих на земную поверхность, приводит к самым различным последствиям. При этом сокращается доля ультрафиолетового излучения, необходимого для поддержания физиологической активности. УФ-лучи, наряду с поддержанием нормальной температуры человеческого тела, необходимы для образования витамина D₃ из 7-дегидрохолестерина (провитамина D₃), содержащегося в коже в относительно высоких концентрациях. Витамин D₃ подвергается в печени и почках гидроксилированию с образованием физиологически активного 1 α ,25-дигидроксихолескальциферола. При недостатке УФ-излучения первая стадия превращения (рис. 2.3) протекает в недостаточной степени, в результате чего организм ощущает недостаток в витамине D₃, отрицательно сказывающийся на формировании костей. Связанное с недостатком витамина D₃ заболевание носит название рахита. Заболевание рахитом получило количественную оценку в Рурской области: в то время как в городских районах с сильно запыленной атмосферой рахит был

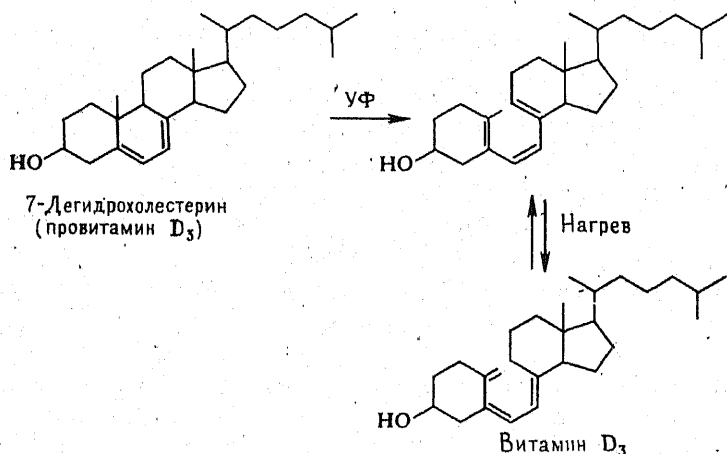


Рис. 2.3. Превращение 7-дегидрохолестерина в витамин D₃.

установлен у 15,1% новорожденных, в сельской местности, где воздух был значительно чище, процент заболеваний составлял только 7,6%. Значительное различие загрязненности воздуха в больших промышленных городах видно и из того, что в Маннгейме в семидесятых годах новорожденным для предотвращения рахита потребовалось вдвое больше препарата витамина D₃, чем в Ганновере.

Кроме того, УФ-излучение уничтожает микроорганизмы и оказывает стерилизующее действие. Уменьшение доли УФ-излучения, прежде всего в пыльной атмосфере больших городов, приводит к ослаблению стерилизующего действия ультрафиолетовых лучей на микроорганизмы, и соответственно к повышению возможности возникновения инфекционных бактериальных заболеваний.

2.1.3.4.2. Силикоз и асбестоз

Непосредственное воздействие пыли и аэрозолей на здоровье человека проявляется в значительно более разнообразных формах, чем косвенное, так как многие отдельные компоненты аэрозолей могут вызвать ряд специфических заболеваний. К ним относятся, среди прочих, силикоз и асбестоз. Здесь речь идет об изменении тканей легких в результате вдыхания кварцевой или асбестовой пыли в течение ряда лет или даже десятилетий.

Силикоз вызывается кварцевой пылью с диаметром частиц около 3 мкм, асбестоз — иглами асбеста длиной более 5 мкм и толщиной более 3 мкм. Эти частицы проникают в легкие, остаются в альвеолах, обрастая дендритами. В прогрессирующей стадии болезни большие скопления узелков в тканях препятствуют газообмену в легких. Асбестовые иглы в конце концов приводят к микроповреждениям тканей легкого, облегчая доступ канцерогенных веществ в поврежденные клетки. Поэтому внедрение асбестовой пыли, наряду с одновременным курением, особенно часто служит причиной возникновения рака легких.

Естественно, что для асбестовой пыли, представляющей канцерогенную опасность, не существует МЭК (максимальной эмиссионной концентрации), так как рабочие места должны быть изолированы от этих веществ. В тех случаях, когда рабочие места не могут быть полностью изолированы от веществ, пред-

ставляющих канцерогенную, мутагенную или тератогенную* опасность; вводится понятие ТДК (технически допустимая концентрация). Под ТДК подразумевают такую концентрацию вредного вещества, которая возникает на рабочем месте после применения всех доступных технических средств для его устранения и которая может быть зарегистрирована с помощью измерительных приборов. Значение ТДК для мелкой асбестовой пыли составляет около 0,05 мг или около 10^6 волокон в 1 м^3 воздуха. Силикозы и асбестозы связаны с профессиональной деятельностью и возникают в результате многолетнего вдыхания тонкой пыли у представителей таких специальностей как горняки, камнетесы, рабочие, имеющие дело с пескоструйными аппаратами, а также работники стекольной, керамической и асбестовой промышленности.

2.1.3.4.3. Воздействие металлической пыли

В отличие от химически инертных кварца и асбеста, действие которых на организм проявляется чисто механически, мельчайшие частицы металлов или ионы металлов, попадая в кровь, вызывают образование токсичных продуктов биохимических реакций в клетках. К числу наиболее опасных ядовитых металлов — загрязнителей окружающей среды относится свинец. В качестве антидетонационной добавки к моторному топливу тетраэтилсвинец (ТЭС) постепенно утрачивает свое значение, а значит, главный (в прошлом) источник загрязнения свинцом окружающей среды теперь все больше отходит на задний план. Свинец может попадать в природную среду и при металлургических процессах, когда перерабатываются руды, содержащие сульфиды; он содержится в красках, служащих антикоррозийными покрытиями (Pb_3O_4), может выделяться и из оцинкованной посуды (в цинке возможны примесь свинца), из глазури в керамической посуде (где также возможна примесь свинца), свинцового стекла, особенно при употреблении кислых блюд и напитков.

Загрязнение окружающей среды свинцом также может осуществляться при использовании свинецсодержащих соединений, например умягчителей и пластмасс, при пользовании свинцовы-

* Тератогенные изменения организма приводят к рождению уродов или возникновению опухолей как доброкачественных, так и недоброкачественных. — Прим. ред.

ми аккумуляторами и в целом ряде областей техники и производственных процессов, где применяются продукты, содержащие свинец.

На тех производственных участках, где высвобождается свободный свинец, действует норматив, устанавливающий предельно допустимую концентрацию на уровне 0,1 мкг свинца на 1 л воздуха. При этом в крови возникает концентрация свинца 0,6 мкг/мл, что примерно соответствует его концентрации в моче 0,06 мкг/мл. Признаки заболевания наблюдаются при содержании свинца в крови 1 мкг/мл или соответственно 0,1 мкг/мл в моче. Признаки отравления выражаются в действии на ткани гладких мышц, в нарушениях гемосинтеза в костях и в воздействии на моторную (управляющую двигательной активностью) нервную систему; у детей отмечается заметное замедление умственного развития.

Нельзя недооценивать действие на организм человека накапливающегося вблизи земной поверхности аэрозоля кадмия. Металлический кадмий входит в состав различных сплавов, идет на изготовление никель-кадмиевых аккумуляторов, встречается в иле сточных вод и в мусоре больших городов, вместе с фосфорными удобрениями (особенно производства африканских стран) попадает в почву, содержится во многих люминисцентных составах, высвобождается в следовых количествах при всех процессах горения. Хотя, как правило, в окружающую среду попадают только следы кадмия, этот металл обладает способностью накапливаться в организме и через несколько лет его концентрация при систематическом поглощении тканями организма будет во много раз превышать исходную. Связываясь со специфическим белком переносчиком, так называемым металлотионином, существование которого было установлено по поглощению организмом тяжелых металлов, кадмий особенно накапливается в коре надпочечников. У малолетних детей биологический период полувыведения (время, в течение которого из организма выводится половина поглощенного вещества) кадмия, связанного с металлотионином, составляет около 35 лет, у людей в зрелом возрасте около 12 лет. Наряду с этим видом поглощения кадмий, подобно кальцию, откладывается в костях, образуя трехзамещенный фосфат кадмия. Одновременно ионы Ca^{2+} вымываются из костей, что сопровождается болезненным усыханием скелета. Это заболевание впервые было открыто в Японии, получив название болезнь итаи-итаи. Наряду с воздействием на костную систему в

результате систематического отравления кадмием на зубах появляется желтоватый налет CdS , происходит патологическое изменение слизистой оболочки носоглотки, сопровождающееся снижением числа эритроцитов и почечной недостаточностью. Опыты с крысами показали возможность возникновения рака легких под действием аэрозолей $CdCl_2$, следовательно существует опасность канцерогенного воздействия биологически активных ионов кадмия на человека.

Вследствие высокой токсичности и необычайно большого периода полувыведения кадмия его ПДК составляет $0,05 \text{ мг/м}^3$ воздуха. Принимаемая с пищей доза не должна превышать $0,5 \text{ мг}$ в неделю. Благодаря повышенной способности кадмия связываться с металлотioniном между сывороткой крови и мочой не устанавливается состояние равновесия, и определяемая концентрация кадмия в моче не может дать истинного представления о его содержании в организме человека.

Пылеобразные *алюминий* и *бериллий*, в отличие от свинца и кадмия, непосредственно поражают организм, особенно органы дыхания. Мельчайшая алюминиевая пыль и пыль, образующаяся при изготовлении корундовых точильных кругов (корунд — кристаллический Al_2O_3), при вдыхании вызывает воспаление бронхов и легких. При длительном воздействии они могут даже вызвать фиброз легких (изменение соединительных тканей). Бериллиевая пыль вызывает фиброгранулому (зарубцовывание соединительных тканей) в легких. При неоднократном поглощении бериллия и его соединений последние могут оставаться в легких, печени и клетках исключительно долго, в результате чего возникает гранулома печени и почек. Выделение бериллия из организма может затянуться на десятилетия. Поэтому при отравлении бериллием необходимо учитывать возможность возникновения в высшей степени долговременных повреждений организма.

Растворимые в воде соединения алюминия могут удерживаться в пищеварительном тракте. При их длительном нахождении возможно нарушение обмена кальция и фосфата, сопровождающееся размягчением костей.

Твердая металлическая пыль таких металлов, как вольфрам, молибден, титан, а также томас-шлак (отход металлургического производства) еще невыясненным путем снижает устойчивость легких к инфекции, что приводит к вспышкам инфекционных заболеваний в тех районах, где имели дело с подобными веществами.

В разд. 3.3.2 и 4.4.2 разобраны свойства и физиологическое действие пыли и аэрозолей, особенно тяжелых металлов.

2.1.3.4.4. Пыль и аллергические заболевания

Пыль разного вида и различного происхождения может вызывать у людей аллергию. Под аллергией понимают повышенную чувствительность организма к воздействию определенных веществ. При аллергии проявляются различные симптомы заболевания: воспалительные процессы (раздражение), усиленная секреция слизистых оболочек, отеки и др. Различают виды аллергического воздействия в зависимости от времени между контактом с аллергеном и проявлением болезненных симптомов: немедленное воздействие, когда это время длится от нескольких минут до нескольких часов, и замедленное воздействие, когда это время может занять несколько суток. Для того чтобы вызвать аллергию, аллерген должен прийти в соприкосновение с объектом или войти с ним во внутренний контакт. При этом в реакции антиген—антитело организм вырабатывает специфическое антитело против чужеродного вещества. При повторном контакте с подобным антигеном, или аллергеном, образуется специфический комплекс антиген—антитело, так называемые лаброциты в крови, назначение которых состоит в высвобождении медиаторов, например, гистамина (рис. 2.4). Медиаторы, если они содержатся в слишком высоких концентрациях, способствуют протеканию в организме аллергических реакций. Поэтому задачей медицины является поиск таких веществ, которые компенсируют активность медиаторов (антигистамин) или препятствуют лаброцитам при высвобождении медиаторов.

В качестве аллергенов могут проявлять себя белки, либо другие вещества, которые могут связываться с белками. Таким образом, аллергическое действие могут оказывать разные продукты и материалы (табл. 2.1).

2.1.3.5. Влияние пыли на процесс фотосинтеза растений

Пыль может оседать и на растения, причем она удерживается на них тем прочнее, чем гуще волоски (трихомы) на поверхности листа. Гигроскопическая пыль может высасывать из листьев воду через эпидермис и таким образом понижать степень гидрата-

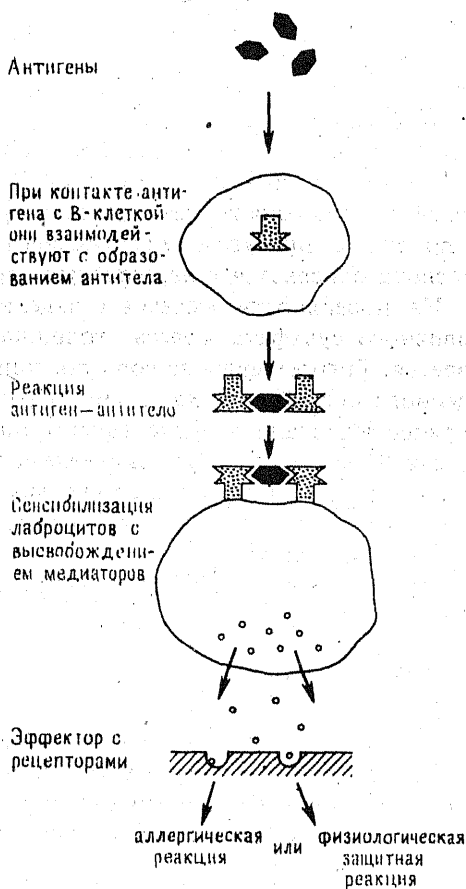


Рис. 2.4. Механизм возникновения аллергии (схема). Аллерген входит в контакт с реакционноспособным лимфоцитом. Эти так называемые В-лимфоциты образуют антитела, которые связываются с аллергеном и образуют в крови лаброциты. При этом лаброциты высвобождают медиаторы, например гистамин. Слишком обширная зона воздействия медиаторов на некоторые специфические органы (кожа, слизистые оболочки, кровеносные сосуды) приводит к возникновению аллергической реакции.

Таблица 2.1. Некоторые виды пыли, вызывающие аллергию

Происхождение аллергена	Источник аллергена
<i>Химикаты и металлы</i>	
Искусственные смолы, формалин	Промышленность
Платина, ванадий, бериллий, никель, кобальт, ртуть	Строительные материалы, металлургия, украшения
Хинин, пенициллин и т.п.	Аптеки, больницы
Средства борьбы с вредителями	Повсеместно
<i>Волосы, перья, перхоть животных</i>	
Насекомые, клещи	Повсеместно
Перламутр	Украшения, пуговицы
Домашние животные	Жилища
Шкуры животных (меха)	Зоофермы, одежда
Перья птиц	Домашние птицы, обивка мебели (подушки, перины)
<i>Материалы растительного происхождения</i>	
Споры, пыльца	Повсеместно
Эфирные масла	Растения
Мох, конопля, джут, волокна	Мебельные обивочные материалы
Мука	Мукомольные и хлебопекарные производства
Кофе и какао (зерна и бобы)	Торговые суда
Древесная пыль	Столярные мастерские
Гуммиарабик (клей)	Типографии
Ферменты	Моющие средства, лекарства

ции цитоплазмы, необходимую для нормального обмена веществ, что в ряде случаев приводит к усыханию листьев. Пыль, содержащая известь, как, например, выбросы цементных заводов, образует с водой на поверхности листа твердую корку $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2^*$, которая закрывает все поры и нарушает газообмен, необходимый для нормального питания растения и процесса фотосинтеза.

Отложения обычной пыли также могут препятствовать нормальному ходу фотосинтеза, так как они сильно отражают солнечный свет в спектральной области 400—750 нм, столь необходимый для осуществления этого процесса. Напротив, поглощая инфракрасное излучение, уличная пыль способствует перегреву листьев. Таким образом, особенно во время летней жары нор-

* Состав гидратированных форм цемента сложен и лучше соответствует формуле $x\text{CaOSiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + (3-x)\text{Ca}(\text{OH})_2$. — Прим. ред.

мальный водный режим в листьях может быть нарушен и перегрев приведет к снижению активности ферментов фотосинтеза. Если пыль не реагирует с водой, то она легко смывается дождями и листья вновь возвращаются к прежнему состоянию.

2.1.4. Технические методы пылеочистки

Пыль оказывает влияние на любые виды жизнедеятельности, причем это проявляется в различных формах. Последнее обстоятельство настоятельно требует снижения выбросов пыли в атмосферу. Наиболее перспективный путь видится в предупреждении или снижении образования пыли, однако это является нереальным, если учесть все многообразие источников загрязнения воздушного пространства пылью. В засушливых областях, где растительность истощена или уничтожена, а леса вырублены, ничто не мешает ветрам поднимать облака пыли, поскольку зачастую отсутствует возможность для восстановления растительности и воспроизводства лесов. Эти процессы, равно как и наносимый ими урон, до сего времени можно считать необратимыми. Также едва ли возможно предотвратить образование туч пыли при движении уличного транспорта. Только промышленные выбросы пыли еще возможно удержать в местах их возникновения, проводя соответствующие технические мероприятия. Существует целый ряд способов, которые делят на две основные группы: сухие и мокрые методы.

К простейшим сухим *очистителям* газов от пыли относят пылеотстойные камеры, где скорость потока воздуха настолько замедляется, что самые крупные частицы осаждаются на дно камеры. Такие устройства, где для отделения пыли используют только силу тяжести, сравнительно малоэффективны, так как оседают только самые крупные частицы с диаметром 50 мкм и выше (рис. 2.5, а). Эффективность разделения можно многократно повысить, используя центробежное ускорение. Для этого очищаемый газ запускают в установку типа циклон (центробежный сепаратор, рис. 2.5, б), где частицы движутся по касательной к цилиндрической поверхности. Возникающие при этом центробежные силы позволяют отделять частицы пыли диаметром до 5 мкм, в то время как в пылеотстойных камерах, где используется только естественная сила тяжести, отделяется не более половины пыли, содержащейся в газе. Циклонные установки доводят

коэффициент очистки* от 50% до 90%. Цилиндрическая камера в нижней части сужается на конус, газовые потоки устремляются к центру и затем поднимаются по трубе, покидая установку. Осевшая на дне пыль высыпается через отверстие в нижней части камеры (бункера).

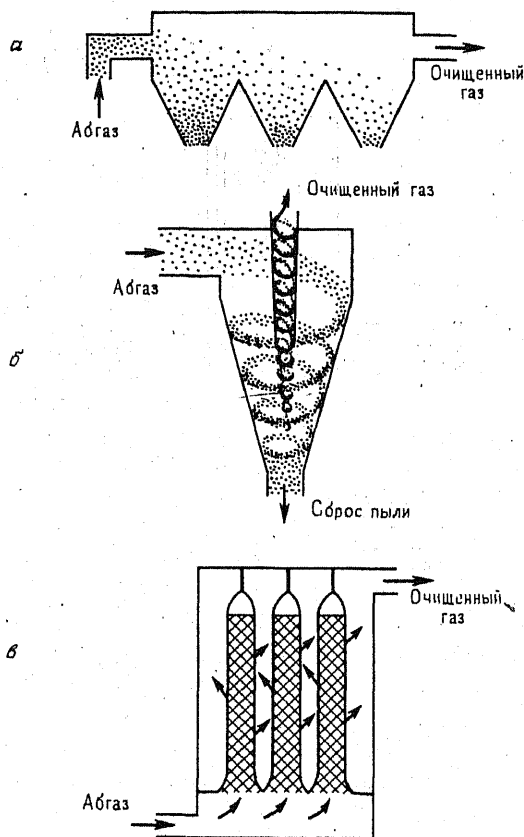
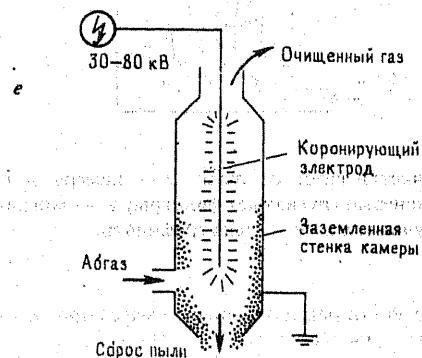
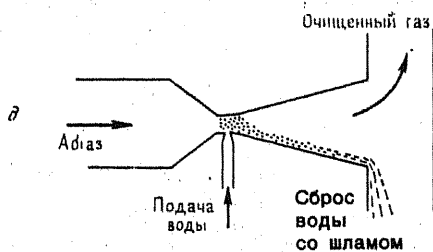
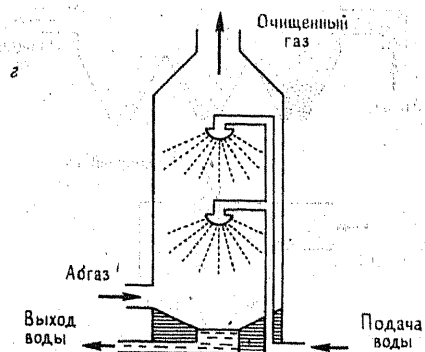


Рис. 2.5. Методы очистки газов от пыли. а — камеры для очистки от пыли; б — циклон; в — тканевые (рукавные) фильтры; г — мокрая газоочистка; д — турбулентный пылеуловитель; е — электрофильтр.

* Коэффициент очистки равен отношению массы пыли, уловленной в аппарате, к массе пыли, поступившей в него. — Прим. ред.

Более мелкие частицы удаляют, используя фильтры в виде мешков или рукавов, которые готовят из натуральных (хлопок, шерсть) или искусственных волокон (капрон, нейлон), а также металлических сеток (рис. 2.5, в). Хотя размеры отверстий в тканевых (рукавных) фильтрах значительно превышают размеры са-



мих частиц пыли, отделение последних происходит даже при диаметре менее 1 мкм, что позволяет с успехом использовать тканевые фильтры для окончательной очистки газов после их предварительной обработки в пылеотстойных камерах или циклонных установках. Фильтрующее действие таких устройств основано на том, что нити ткани отклоняют поток и образуют небольшие завихрения. Частицы пыли, в силу инерции, не могут подобно газу изменять направление движения и оседают на волокнах фильтра. Осевшая пыль после стряхивания падает вниз. Такие тканевые фильтры могут довести коэффициент очистки газов более чем до 99% (при этом желательна предварительная очистка).

Если загрязненный воздух содержит аэрозоли или кислотные частицы, то, как правило, используют *мокрые методы*. Часто применяют камеры с набором форсунок. Это высокие (до 30 м) башни, в которых по центру установлены форсунки (рис. 2.5, г). В качестве промывной жидкости обычно используют воду. Мелкие капельки промывной жидкости устремляются навстречу потоку газа, отклоняя его подобно тканевым фильтрам. Сравнительно инертные частицы дыма и аэрозолей не могут следовать этим многократным изменениям направления движения и оседают вместе с капельками воды. Эти капельки воды с частицами пыли могут стекать по наклонному щитку, удаляя загрязнения из газового потока. В камерах с форсунками можно удалить около 75% примесей, попутно извлекаются и растворимые в воде соединения, содержащиеся в исходном газе.

В установках с форсунками лучше всего отделяются частицы средней величины диаметром около 25 мкм. Турбулентные установки позволяют отделять частицы менее 1 мкм с коэффициентом очистки свыше 90%. Принцип действия этих установок основан на том, что очищаемый газ проходит через сужение и его скорость при этом возрастает. В самом узком месте, где скорость достигает 130 м/с, в аппарат впрыскивается вода. Сравнительно малая скорость капелек воды по сравнению со скоростью газа заставляет поток газа многократно менять направление, и инертные тяжелые частицы пыли оседают вместе с каплями воды. Эти частицы, связанные с водой, могут быть отделены от газа с помощью циклона.

Электросепарация газов требует больших затрат энергии, зато при этом, как и в турбулентных установках, можно отделять частицы диаметром менее 1 мкм. Коэффициент очистки в таких

установках составляет 95—99%. В этом методе газ пропускают через заземленную трубу, в центре которой находится коронирующий электрод, питаемый пульсирующим постоянным током напряжением 30—80 кВ. Электроны переходят с электрода к заземленной трубе. При попадании молекул газа в камеру они ионизируются, превращаясь либо в отрицательно заряженные ионы, либо (при выбивании электронов) в положительно заряженные ионы (рис. 2.5, е). Эти ионы вступают в контакт с частицами пыли и заряжают их, заряженные частицы разряжаются либо на электроде, либо на стенке трубы и падают вниз. Нейтральные частицы пыли удаляются механически, например, путем стряхивания. Как правило, газ проходит предварительную очистку в сухих или мокрых камерах. Для удаления крупных частиц размещение и форма электродов могут быть иными, чем описано выше, но принцип самой очистки остается неизменным.

2.1.5. Очистка воздуха от пыли с помощью растительности

В большинстве случаев при промышленных источниках загрязнения воздуха предоставляется возможность очищать газы непосредственно на месте их выделения. Однако это становится невозможным при работе уличного транспорта или при появлении облаков пыли в пустынных местностях. В таких случаях человеку предоставляется использовать защитные посадки растительности в качестве «зеленых» фильтров.

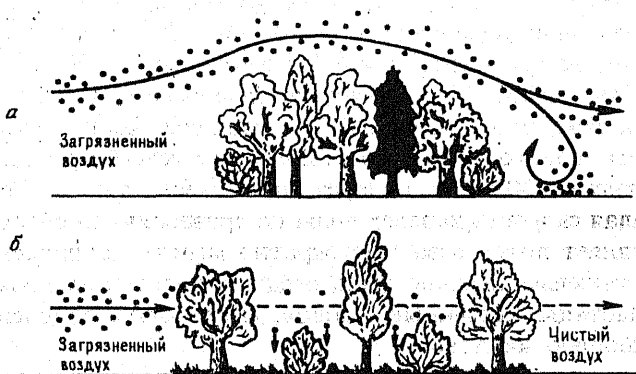


Рис. 2.6. Удержание пыли при загущенной (а) и разреженной (б) лесных посадках.

Уже с древних времен известно, что воздух лесов отличается особой чистотой. Подобный эффект может быть достигнут и при помощи искусственных насаждений, здесь надежными оказываются защитные полосы шириной 10—30 м. Эти посадки не должны быть слишком густыми, в противном случае загрязненный воздух огибает посадки сверху, образуя завихрения с подветренной стороны, при этом часть пыли оседает (рис. 2.6, а). Напротив, если деревья будут посажены достаточно редко, так, чтобы ветер свободно проходил через них, то его скорость будет настолько снижаться, что осядут частицы диаметром более 40 мкм. Более мелкие частицы будут наталкиваться на листья, иглы и сучья. Листья и сучья деревьев в этом случае выполняют ту же роль, что и описанные выше тканевые фильтры. Они изменяют направление потоков воздуха и относительно инертные частицы пыли при этом оседают (разд. 2.1.4). Отсюда видно, что лишенные листьев деревья и зимой могут активно выполнять роль фильтров; из общего пылесброса на долю потерявших зеленый покров деревьев в зимнюю пору приходится 40%, а на лето — 60%.

В лесопосадках достаточное внимание надо уделять и кустарникам, чтобы заполнить пространство между кронами деревьев и землей. Для удержания осевшей пыли земля должна быть покрыта дерном или подстриженным газоном. Неоднократные наблюдения над различными участками почв и подсчеты частиц пыли показали, что число этих частиц в воздухе над открытыми лужайками снижается более чем на 50%. Этот эффект необходимо учитывать при закладке школьных дворов, спортивных площадок и пешеходных дорожек. Общее суждение о роли зеленых насаждений в сборе пыли можно вынести при анализе следующих данных: один гектар елового леса собирает в год около 32 т пыли, соснового леса — 36,4 т, а букового леса — до 68 т. Необходимо особенно интенсивно осуществлять защитные посадки растительности в городах, где транспорт постоянно поднимает облака пыли.

2.2. Газы

Рассмотрение газов требует более дифференцированного подхода, чем в случаях загрязнения пылью и аэрозолями. Здесь действуют три фактора: эмиссия (выброс) вредных веществ, трансмиссия (перенос) вредных веществ и иммиссия (ввод) вредных веществ в организмы и ткани растений.

2.2.1. Выбросы в атмосферу, перенос и проникновение в организм

При выбросе газов необходимо учитывать высоту расположения выходного отверстия над поверхностью земли, скорость выброса, общее количество газа, его температуру и скорость распространения. Все эти данные могут быть получены с помощью современной измерительной техники. При этом для оценки загрязненности атмосферы особенно важно знать природу и массу выбросов.

Значительно сложнее обстоит дело с выяснением условий переноса выбросов. Их техническая оценка может быть осуществлена лишь до известной степени (так, например, с учетом высоты источника выброса и температуры, которые оказывают значительное влияние на распространение абгазов в атмосфере).

В то время как перенос пыли в первую очередь зависит от размеров и плотности частиц, а также от перемещения воздушных потоков, распространение газов в основном определяется их растворимостью в воде и способностью к химическому взаимодействию с компонентами атмосферы. Их наличие в атмосфере зависит от того, ограничивается ли перенос 100-километровой зоной или распространение принимает глобальный характер. Среди газов, имеющих тенденцию к глобальному распространению, можно назвать CO_2 , в то время как SO_2 и NO_2 , подобно пыли в тропосфере, сохраняются в атмосфере от нескольких дней до нескольких недель.

Этим определяется значительное различие концентраций загрязнений в местностях, подверженных действию выбросов, по сравнению с теми, где выбросы отсутствуют. Кроме того, перенос связан с метеорологическими условиями и особенностями земной поверхности. Направление переноса выбросов определяется направлением ветра, а высота подъема выбросов — его скоростью. С увеличением скорости ветра перемещение газов с окружающим воздухом становится все более интенсивным, что приводит к разбавлению выбросов. В то же время большая скорость ветра препятствует подъему выбросов, ограничивая их распространение в вертикальном направлении. Аналогично на направление распространения выбросов влияет и температура отдельных слоев воздуха. Обычно в тропосфере температура падает на 1°C с увеличением высоты на 100 м, при этих условиях выбросы могут беспрепятственно подниматься вверх (рис. 2.7).

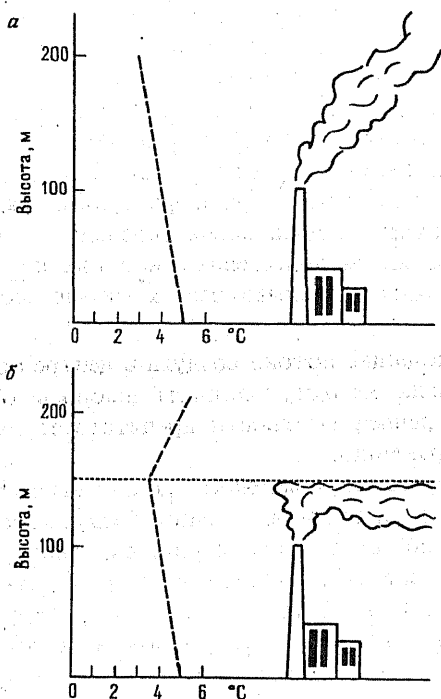


Рис. 2.7. Примеры распространения выбросов в атмосфере в зависимости от расположения ее тепловых слоев. *a* — нормальный градиент температуры (уменьшение с высотой); *b* — аномальный градиент температуры (увеличение с высотой).

Если при увеличении высоты на каждые 100 м температура воздуха понижается меньше, чем на 1°C , то при этом нарушается нормальный газообмен по вертикали. Особым случаем установления постоянного вертикального распределения выбросов служит инверсия, при которой с ростом высоты увеличивается и температура воздуха. Такое явление возникает при внезапном ночном охлаждении слоев воздуха, прилежащих к земной поверхности, или при наложении потока теплого воздуха на нижние холодные слои. Инверсия приводит к увеличению концентрации выбросов, в результате чего при достаточной солнечной радиации может наблюдаться образование смога (это явление описано в разд. 2.2.5.3 и 2.2.6.3). Обычно различают приповерхностную и высотную инверсии. В первом случае температура воздуха в

нижних слоях имеет минимальное значение и постепенно увеличивается с высотой, это препятствует подъему выбросов, расположенных у земной поверхности. Приповерхностная инверсия с наступлением дня при сильном солнечном освещении быстро исчезает. Только осенью и зимой, когда земля едва прогревается, она может сохраняться в течение дня. При верхней инверсии слой воздуха с инверсионным температурным градиентом лежит над слоем воздуха с нормальным перепадом температур. При этом все выбросы, расположенные под нижним инверсионным слоем, загрязняют прилегающее к земле воздушное пространство.

Иногда восходящие потоки воздуха в центре области высокого давления также не могут поднять выбросы от земли в тех случаях, когда рельеф местности препятствует их горизонтальному распространению.

Сильное нагревание поверхности земли вызывает вертикальные потоки воздуха, этот восходящий воздух увлекает вверх все выбросы с земной поверхности. Процессы такого рода наблюдаются и на производстве, в частности в градириях, где температура абгазов на 10—15 °С превышает температуру окружающего пространства, в результате чего возможен подъем выбросов на 500—700 м и их максимальное перемешивание с окружающим воздухом.

При горизонтальном распространении выбросов решающим фактором служит преобладающее направление ветра. Западные ветры, преобладающие в наших широтах, однако могут менять направление из-за встречающихся у них на пути горных вершин и долин, чередования областей высокого и низкого давления, а также лесов. Перенос газов зависит также и от погодных условий: дожди и снег задерживают растворимые в воде компоненты, ограничивая их распространение. В то же время накопление в облаках растворимых в воде газов может нарушить естественный процесс распределения выбросов в атмосфере.

Многообразие различных факторов, которые влияют на перенос газов в атмосфере, делает крайне сложным предсказание процесса распределения выбросов в воздухе, а также направления и скорости их распространения. Определить концентрацию выбросов с подветренной стороны от их источника было бы возможно, только если допустить, что у выбросов практически отсутствует направленная вниз скорость, сам выброс осуществляет-

ся при неизменных внешних условиях, в атмосфере не происходит никаких химических реакций и концентрация газов не уменьшается при взаимодействии с водой, перенос выбросов осуществляется над ровной, незастроенной местностью и, наконец, погодные условия остаются постоянными. Естественно, что одновременное выполнение всех вышеизложенных условий является нереальным. Тем не менее такой расчет позволяет сделать первую ориентировочную оценку концентраций возможных загрязнений (иммиссий):

$$S_{(x,y)} = \frac{Q}{\mu \pi \sigma_y \sigma_z} \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \exp\left(-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right)$$

где Q — выброс в единицу времени (кг/ч); μ — скорость ветра (м/с); σ_y , σ_z — метеорологические параметры рассеяния, описывающие угол распространения облака выброса в направлениях y и z (высота и ширина, м); H — эффективная высота источника выброса (высота строения и высота облака выброса, м); x , y — координаты участка загрязнения; $S_{(x,y)}$ — иммиссионная концентрация (концентрация выброса при координатах x и y с подветренной стороны от источника выброса).

Под иммиссией понимают введение или наличие посторонних веществ в определенном объеме воздуха, оказывающее вредное воздействие. При этом подразумевается конкретное воздействие на живой организм, на определенный объем или площадь внутри строения, а также на определенный участок местности. Иногда иммиссией называют сам выброс загрязняющих веществ в атмосферу.

При установлении иммиссий не следует рассматривать только общее состояние атмосферы. Поскольку речь идет о действии на живые организмы, необходимо учитывать и те вредные вещества, которые содержатся в незначительных количествах, так как они могут находиться в изолированных помещениях или в помещениях с недостаточным обменом воздуха.

2.2.2. Предельные концентрации загрязняющих веществ в выбросах (абгазов)

При изучении выбросов в атмосферу прежде всего встает вопрос о том, насколько совершенна очистка газов и какое количество примесей могло сохраниться, так как полное отделение всех загрязнений антропогенного характера практически невозможно.

Достижение этой цели нереально и потому, что подобные загрязнения (например, SO_2 , NO_x , NH_3 и многие другие соединения) создаются также самой природой, независимо от деятельности человека (табл. 2.2). Предельные концентрации этих соединений должны устанавливаться в первую очередь с учетом того обстоятельства, что основным критерием является ущерб для живых организмов. Необходимо отметить, что если при определении значений предельных концентраций учитывается только токсическое действие выбросов на живые организмы, то такой подход является явно недостаточным. Не следует придерживаться только прямой причинной зависимости, а необходимо проследить все побочные явления, связанные с выбросом абгазов в атмосферу, например нарушение ее теплового баланса, изменение рН вод и почв и др. Это воздействие на окружающую среду отражается и на живых организмах, что позволяет рассматривать действие этих факторов как косвенное отравление природы. С этой точки зрения существующие нормативы максимальных эмиссионных концентраций (МЭК) вредных газов могут рассматриваться только как ориентировочные, нуждающиеся в уточнении, поскольку могут быть выявлены косвенные признаки отравления, а также токсическое действие даже следовых количеств некоторых газов при длительных воздействиях.

Таблица 2.2. Перечень некоторых выбросов природного и антропогенного происхождения [15]

Выброс	Природный, млн. т/год	Антропогенный, млн. т/год
CO_2	600 000	22 000
CO	3 800	500
Углеводороды	2 600	90
CH_4	1 600	110
NH_3	1 200	7
NO , NO_2^*	700	53
SO_2	20	150
N_2O	145	4

* Все в пересчете на NO_2 .

В настоящее время установлены следующие предельные нормативные параметры для газообразных веществ:

- МЭК — максимальная эмиссионная концентрация;
- МИК — максимальная иммиссионная концентрация;
- ПИК — предельная иммиссионная концентрация;
- МРК — максимальная концентрация на рабочем месте;
- ТДК — технически допустимая концентрация.

МЭК — максимальная эмиссионная концентрация — показывает, какая концентрация вещества выбрасывается той или иной установкой или тем или иным источником в воздух, она выражается в $\text{мг}/\text{м}^3$ (или см^3 на кубометр воздуха). Первоначально эти нормативы были разработаны Союзом немецких инженеров, ФРГ (Verein Deutscher Ingenieure, VDI), а затем переданы в Техническое управление по контролю чистоты воздуха. Они легли в основу Федерального закона о защите воздуха от выбросов. Норма МЭК соответствует современному техническому состоянию мероприятий по очистке газов с учетом экономических аспектов этих мероприятий. Измерение концентрации выбросов производится непосредственно в потоке газов. Наряду с единообразием подхода к оценке этих измерений в некоторых случаях, однако, существуют отдельные исключения и временные правила.

МИК — максимальная иммиссионная концентрация — устанавливает содержание примесей в воздухе непосредственно на месте их воздействия на тот или иной объект. Иммиссионная концентрация также выражается в $\text{мг}/\text{м}^3$ или в $\text{см}^3/\text{м}^3$. Эти нормативы тоже разработаны Союзом немецких инженеров, они соответствуют таким иммиссионным концентрациям газов на земной поверхности, которые не представляют опасности для людей, животных и растительности. Поскольку угроза для организмов от загрязнений связана не только с концентрацией вредных веществ, но и с продолжительностью их воздействия, то нормативные значения концентраций делятся на три группы соответственно продолжительности воздействия — 1/2 ч, 1 ч и 1 год. В годовой норме особо оговариваются требования по защите таких групп населения, как дети, старики и больные, для которых опасность воздействия особенно велика.

В ФРГ используют нормативы ПИК — предельная иммиссионная концентрация, составленные Техническим управлением по контролю чистоты воздуха. При этом нормативы ПИК-1 соответствуют годовым нормам, а ПИК-2 — нормативам для более

коротких промежутков времени при условии, что 95% измерений лежат в области ниже значений этих предельных концентраций. Нормативы ПИК для длительных сроков по своим значениям очень близки к значениям МИК.

Нормативы МИК и ПИК до сих пор соблюдаются не повсеместно; например, на производственных участках, где часто приходится сталкиваться с повышенными концентрациями вредных веществ, больше подходят другие нормы. Поэтому Немецкое научно-исследовательское объединение ФРГ предложило общий норматив МРК, максимальную концентрацию на рабочем месте, в котором специально учитываются условия работы на производственных участках. Это предельная концентрация (также выражаемая в мг/м³ или см³/м³ воздуха), которая при ежедневном воздействии в течение 8 ч и продолжительности рабочей недели 45 ч не вызывает никаких клинических осложнений. Нормативы МРК неприменимы к детям, больным и вообще к лицам с ослабленным здоровьем. Нормы МРК также неприменимы в случае содержания в газах канцерогенных и мутагенных веществ, присутствие которых должно быть *полностью исключено* и для которых, как правило, отсутствуют данные о токсическом действии.

В тех случаях, когда присутствие подобных веществ не удается полностью устранить, действуют нормы ТДК — технически допустимые концентрации, утвержденные Федеральным министерством труда ФРГ, которые должны свести до минимума риск при работе с подобными вредными веществами. Нормативы ТДК, подобно МРК, могут меняться в связи с изменением технических возможностей очистки газов и т. п.

Предельные нормативы, подобные принятым в ФРГ, существуют и в других промышленных странах. В отдельных случаях наблюдаются значительные отличия от тех предельных концентраций, которые приняты в ФРГ.

Несмотря на неоспоримую необходимость внедрения эмиссионных и иммиссионных нормативов, к ним следует относиться достаточно критически, не считая, что они гарантируют полную безопасность, поскольку нельзя быть уверенным в том, что при действии вредных веществ в данных концентрациях не наступило никаких патологических изменений в организме, — ведь могут иметь место биохимические изменения при обмене веществ, которые не дают явной картины болезни.

Предельная иммиссионная концентрация (ПИК) до сих пор рассматривалась как норматив при воздействии индивидуальных

соединений. Практически, как правило, приходится иметь дело с комбинацией нескольких веществ. Такие комбинации могут действовать совсем по-иному, чем просто сумма воздействий каждого вещества. Различные вещества могут взаимно ослаблять общее действие (как, например, в случае SO_2 и O_3), так и усиливать его действие (например, SO_2 и NO_2 на растения, см. табл. 2.5).

Предельные иммиссионные концентрации (ПИК) не учитывают также и того, что многие растения, почвы и строения значительно дольше испытывают действие иммиссии, чем человек с его сравнительно малой продолжительностью жизни, поэтому им может быть нанесен отдаленный долговременный ущерб, который иногда даже не проявляется за время целых поколений.

Хотя на сохранение биосферы и материального имущества направлены большие усилия, все же в первую очередь мероприятия, обращены на защиту человека; таким образом, многие высокочувствительные организмы (например, мхи и лишайники) остаются вне защиты.

Другая опасность кроется в том, что установление таких предельных концентраций может создать нежелательные прецеденты для предприятий — источников загрязнений. При смягчении нормативов МЭК и МИК в отношении выбросов действующих предприятий может создаться положение, когда этими же нормативами будут пользоваться и другие предприятия, хотя они могут производить и производят меньше выбросов, т. е. для них эти нормы могут оказаться недостаточно напряженными. Чтобы избежать возникновения подобных ситуаций, необходимы решительные меры по обеспечению постоянного снижения интенсивности выбросов.

2.2.3. Монооксид углерода

После краткого обзора общих положений о предельных концентрациях будут рассмотрены некоторые газы, которые играют особую роль при загрязнении воздуха. В первую очередь следует назвать монооксид углерода, который образуется при неполном сгорании углеродсодержащих веществ. В незагрязненной атмосфере содержится около 60 млн. т монооксида углерода, т. е. концентрация CO в атмосфере не составляет и одной тысячной доли содержания в ней CO_2 .

2.2.3.1. Источники образования CO

Небольшие количества монооксида углерода природного происхождения образуются в результате вулканической деятельности и окисления метана в атмосфере. Эта реакционная цепь пока еще полностью не установлена, но, по-видимому, окисление осуществляется с помощью OH^\bullet -радикалов. Исходным веществом для образования этих радикалов служит тропосферный озон, который под действием ультрафиолетового излучения с длиной волны менее 310 нм выделяет возбужденный кислород $\text{O}(^1\text{D})$ (см. уравнение 2.2). Этот возбужденный кислород в тропосфере с водяными парами образует радикалы OH^\bullet (см. уравнение 2.3). Радикалы OH^\bullet окисляют метан в многостадийном процессе, где заключительной стадией является образование CO, который, видимо с помощью других радикалов OH^\bullet , может превращаться в CO_2 .

К естественным источникам образования CO добавляются антропогенные выбросы, которые только в ФРГ оцениваются в 8,2 млн. т. Это связано в первую очередь с автотранспортом, так как у двигателей внутреннего сгорания оптимальные условия окисления топлива создаются только при выходе на определенный рабочий режим. Как правило, это соответствует 3/4 общей мощности двигателя; напротив, максимальные выбросы CO происходят на холостом ходу. Например, в 1988 г. для машины с объемом цилиндра 1400—1999 см^3 при работе двигателя на холостом ходу выхлопные газы содержали 1,0—1,5% (об.) CO. Но, даже при условии, что в других промышленных странах с высоким уровнем использования автотранспорта каждая автомашина выбрасывает в атмосферу в среднем такие же количества CO, в глобальном масштабе это составляет лишь небольшую величину. Еще меньше CO попадает в атмосферу за счет курильщиков (хотя и эти малые количества представляют опасность в местах большого скопления людей, где эффект разбавления проявляется в недостаточной степени).

В больших городах, в области большого давления и температурной инверсии содержание CO может достигать 100 млн^{-1} и выше. Внутри помещений, где CO появляется в результате неполного сгорания топлива в печах и курения, его концентрация может доходить до 50 млн^{-1} , что сопоставимо с нормой МЭК (максимально эмиссионной концентрации), составляющей $50 \text{ см}^3/\text{м}^3$, или 50 млн^{-1} .

2.2.3.2. Токсичность

Монооксид углерода представляет опасность для человека прежде всего потому, что он может связываться с гемоглобином крови, а также тем, что он участвует в образовании смога (разд. 2.2.6.3). Кроме того, СО может образовывать высокотоксичные соединения — карбонилы, но пока не установлено, в какой степени реализуются в природе необходимые для этого условия.

При взаимодействии с гемоглобином (Hb) крови монооксид углерода, как и кислород, занимает координационное положение 6 в геме*. Сродство гемоглобина к СО в 200—300 раз выше, чем сродство к O₂ (большой разброс значений данных объясняется, очевидно, существованием различных форм гемоглобина). Реакция гемоглобина (Hb) с O₂, как и реакция с СО, подчиняется закону действующих масс, поэтому, учитывая, что его сродство к СО в 300 раз больше, чем к O₂, можно написать:

$$\frac{[\text{Hb}] \cdot [\text{CO}]}{[\text{Hb}] \cdot [\text{O}_2]} = \frac{300 \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{O}_2}} \quad (2.7)$$

Подставляя в уравнение одинаковые количества [Hb] · [O₂] и [Hb] · [СО], получаем:

$$P_{\text{O}_2} = 300 \cdot P_{\text{CO}} \text{ или } P_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{O}_2}}{300} \quad (2.8)$$

Поскольку объемная концентрация O₂ в воздухе составляет около 20%, находим концентрацию СО:

$$P_{\text{CO}} = \frac{20}{300} = 0,066\% \quad (2.9)$$

необходимую для того, чтобы связать столько же гемоглобина, сколько связывает и атмосферный кислород. Иначе говоря, концентрация 0,066% (об.) в атмосфере достаточна для того, чтобы связать половину гемоглобина. В этом случае уже могут наблюдаться серьезные нарушения здоровья (табл. 2,3).

Скорость связывания с угарным газом СО зависит и от концентрации СО, интенсивности обмена веществ в организме человека, в том числе от частоты дыхания. В то время как насыще-

* Гем — это комплексное соединение железа, в котором ион железа(II) соединен с протопорфириновой группой. Гем входит в состав гемоглобина, его функция заключается в переносе кислорода. — Прим. ред.

Таблица 2.3. Признаки отравления при различном содержании комплекса $\text{Hb} \cdot \text{CO}$ в крови

Концентрация CO в воздухе	Содержание $\text{Hb} \cdot \text{CO}$ в крови	Клинические симптомы
$60 \text{ млн}^{-1} = 0,006\%$ (об.)	10%	Ослабление зрения, легкая головная боль
$130 \text{ млн}^{-1} = 0,013\%$ (об.)	20%	Боли в голове и теле, утомляемость, временная потеря сознания
$200 \text{ млн}^{-1} = 0,02\%$ (об.)	30%	Потеря сознания, паралич, нарушение дыхания и жизнедеятельности
$660 \text{ млн}^{-1} = 0,066\%$ (об.)	50%	Полная потеря сознания, паралич, прекращение дыхания
$750 \text{ млн}^{-1} = 0,075\%$ (об.)	60%	В течение часа наступает летальный исход

ние гемоглобина монооксидом углерода при объеме поступающего в легкие воздуха 10 л/мин с содержанием 0,1% (об.) CO достигается через 6 ч, при тяжелой работе и интенсивности дыхания 30 л/мин оно достигается уже менее чем через 2 ч (рис. 2.8).

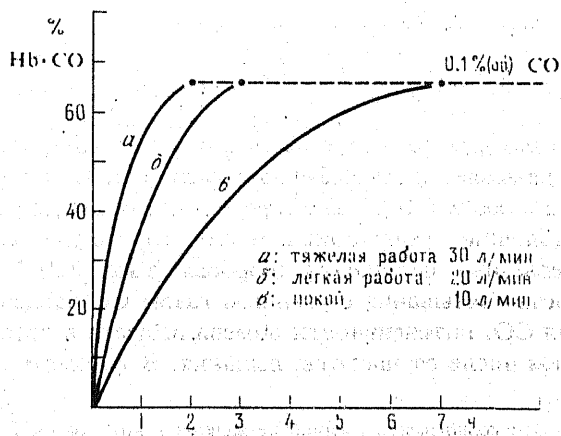


Рис. 2.8. Насыщение гемоглобина при различной физической нагрузке.

На горожанина-курильщика, особенно в закрытых помещениях, приходится двойная нагрузка: с одной стороны, действие CO , образующегося в результате выброса промышленными предприятиями и транспортом, с другой — CO , содержащегося в табачном дыме. В то время как у курильщиков — промышленных рабочих в крови обнаружено в среднем 5% $\text{Hb} \cdot \text{CO}$, у некурящих рабочих содержание $\text{Hb} \cdot \text{CO}$ не превышало 1,5%. Для уменьшения большой загазованности городов в 1960—70-х гг. начали оборудовать в них зеленые пешеходные зоны.

2.2.3.3. Связывание CO в природе и обеззараживание воздуха

Непрерывное выделение CO наряду с его относительно длительным нахождением в атмосфере должно было бы привести к большому увеличению концентрации CO в воздухе, чем это наблюдается фактически. Такому накоплению CO препятствуют высшие растения, водоросли и особенно микроорганизмы почвы. Высшие растения в определенной степени могут связывать CO с помощью аминокислоты серина, возможно также окисление CO в CO_2 . В почве некоторые микроорганизмы также либо частично переводят CO в органические соединения, либо окисляют его в CO_2 . Поэтому почва играет особую роль в удалении CO из атмосферы.

2.2.4. Диоксид углерода

В отличие от монооксида углерода диоксид углерода образуется при полном окислении углеродсодержащего топлива. Атмосферный CO_2 находится в состоянии постоянного обмена с почвой, водами и живыми организмами, в результате чего создается постоянный кругооборот его в природе.

2.2.4.1. Химическое и биохимическое равновесие CO_2 в атмосфере

В этом кругообороте источниками CO_2 служат вулканические извержения, выветривание содержащих углерод горных пород, микробиологический распад органических соединений над почвой и в почве, дыхание животных и растений, лесные пожары и сжигание природного топлива. Выбросу CO_2 противостоят процессы его фиксации из атмосферы: фотосинтез растений, растворение в морской воде, накопление соединений, богатых углеродом, и

отложение богатых углеродом залежей горючих ископаемых. Определение количеств углерода, участвующих в отдельных процессах, может быть проведено лишь по прошествии длительного времени. Поэтому невозможно количественно оценить превращение углерода на отдельных стадиях кругооборота.

Между процессами высвобождения углерода при дыхании и связывания углерода при фотосинтезе установилось известное равновесное состояние, что характерно как для материков, так и для океанов. В такой обменный механизм включена только часть общего количества углерода всей биомассы.

Увеличение количества сжигаемого природного топлива с развитием индустриализации, особенно в течение последних 100—200 лет, привело к заметному повышению содержания CO_2 в атмосфере. При сравнении состава современного воздуха с пробами 200-летней давности, взятыми в полостях арктических и антарктических льдов, было установлено, что если в 1750 г. содержание CO_2 составляло 280 млн^{-1} , то за это время оно повысилось до $330\text{—}340 \text{ млн}^{-1}$. За период с 1860 г. по 1978 г. ежегодный прирост выделяемого углерода составлял около 1 млрд. т.

Наряду с сжиганием природного топлива человек находит другой повод для вмешательства в природные «кладовые» углерода. В результате интенсивной обработки земли и создания новых пашен идет быстрое разрушение слоя гумуса в почве и ускоренный переход углерода в атмосферу. К этому добавляется вырубка лесов, особенно ликвидация тропической растительности, в которой издавна накопились огромные запасы углерода. Эти вырубки в значительной мере способствуют нарушению равновесия между связыванием и выбросом углерода. Пока еще не удалось количественно установить вклад в увеличение концентрации CO_2 в атмосфере в результате вырубки лесов и ускоренного разрушения гумуса.

2.2.4.2. Диоксид углерода в атмосфере

Попавший в атмосферу CO_2 остается в ней в среднем 2—4 года. За это время CO_2 повсеместно распространяется по всей земной поверхности, входя в состав атмосферы. Влияние CO_2 выражается не только в токсическом действии на живые организмы, но и в способности поглощать инфракрасные лучи.

При нагревании земной поверхности солнечными лучами

часть тепла в виде инфракрасного излучения отдается обратно в мировое пространство. Это возвращаемое тепло частично перехватывается газами, поглощающими инфракрасное излучение, которые в результате нагреваются. Если это явление происходит в тропосфере, то с ростом температуры могут происходить климатические изменения («парниковый эффект»). Одна из основных проблем нашего времени состоит в том, чтобы определить масштабы и временные рамки климатических изменений в результате накопления тепла за счет CO_2 .

До сих пор еще остается неясным, в какой степени климатические изменения связаны с поглощением инфракрасного излучения в атмосфере. Все усилия по определению возможного воздействия на климат при увеличении содержания CO_2 в атмосфере связаны с выяснением дальнейших изменений, которые будут наблюдаться при достижении концентрации диоксида углерода 0,06% (об.). Трудно предсказать, когда будет достигнуто это значение. Если считать, что выбросы CO_2 и в дальнейшем будут постоянно возрастать, то эта концентрация будет достигнута около 2050 г. Если расходование углерода сохранится на современном уровне, то установление концентрации CO_2 в атмосфере на уровне 0,06% (об.) можно ожидать только к 2200 г. Если же удастся постоянно сокращать потребление природного топлива, то это состояние наступит около 3000 г.

При предсказании возможных изменений климата в результате удвоения содержания CO_2 используют модельные расчеты; они чрезвычайно сложны и дают неоднозначные результаты. Нет уверенности в надежности ряда данных, которые используются при конструировании модели. К ним, в частности, относится вопрос о количестве CO_2 , уходящем из атмосферы и растворяющемся в Мировом океане. Трудность решения этой проблемы связана с тем, что первоначально растворение CO_2 происходит в сравнительно тонком поверхностном слое океана, на глубине 100—200 м. При рассмотрении процесса в течение длительного периода необходимо учитывать влияние глубинных слоев, которые вступают в обменное взаимодействие с верхними слоями, длящееся около 1500 лет.

Согласно рассматриваемой модели при удвоении содержания CO_2 в атмосфере среднее глобальное увеличение температуры составляет 0,8—2,9 °С. В тропиках потепление меньше среднего глобального, в полярных зонах — больше.

Измеренные температурные изменения в тропосфере еще ни-

чего не говорят о климатических изменениях. Многолетние наблюдения естественных колебаний температуры в тропосфере, в первую очередь над областями вулканических извержений, показывают, что изменения температуры на десятые доли градуса не влияют на климат. Предполагают, что изменение климата наступает только при изменении температуры более чем на $0,8^{\circ}\text{C}$.

При удвоении содержания CO_2 в тропосфере изменение климата с повышением температуры становится вполне вероятным, если не происходит никаких компенсирующих процессов, как, например, усиленное поглощение и рассеяние излучения в стратосфере из-за загрязнений в виде пыли и аэрозолей.

С помощью описанных выше модельных представлений была сделана попытка оценить возможные климатические изменения при среднем подъеме температуры на 2°C . При этом климатические пояса Земли сдвигаются к полюсам. В результате замерзающие порты Северной Европы, Северной Америки и Северной Азии освобождаются от льдов, одновременно происходит смещение субтропических засушливых зон в важнейшие плодородные области. Это сильно скажется на продовольственном положении населения планеты. Внушает опасение возможное снижение урожая кукурузы в США на 20% и урожая пшеницы на 10%. В Казахстане урожай пшеницы может понизиться даже на 20%. Напротив, в тропических районах возможно увеличение сбора риса на 12—16%.

Другая проблема заключается в том, что повышение температуры приведет к расплавлению ледяных шапок на полюсах. Таяние арктических льдов не будет столь уж интенсивным, поскольку там существует равновесие между плавающими льдами и водой. Иное положение создается в Антарктиде, где основная часть ледового щита покоится на твердом основании. При таянии этого ледового щита или сползании его в океан возможен подъем уровня воды на несколько метров. В этом случае вода покроет около 2% общей площади США с населением 12 млн. человек. В Германии будут затоплены около 16% территории Шлезвиг-Гольштейна, Нижней Саксонии, Гамбурга и Бремена с населением 2 млн. человек.

Хотя это лишь краткая оценка возможных климатических изменений, которая не претендует на точное предсказание последствий повышения температуры, она все же заставляет серьезно задуматься над проблемой возможного тропосферного изменения температуры. Для предотвращения обогачения

тропосферы углекислым газом (CO_2), существует ряд технических методов его извлечения из воздуха и воды, но все они чрезвычайно дороги. Можно также стремиться уменьшить расход энергии за счет более рационального ее использования; можно, наконец, использовать такие источники энергии, которые не образуют CO_2 , при этом чрезвычайно перспективными представляются возобновляемые источники энергии.

Следует подчеркнуть некоторые особенности подхода к проблеме обогащения атмосферы CO_2 . Эта проблема не должна рассматриваться изолированно, так как в кругообороте CO_2 участвуют и синергические, и антагонистические факторы. К синергическим факторам относится влияние таких газов, как SO_2 , N_2O , фторхлоруглеводородов (фреонов), CH_4 и O_3 . Водяные пары должны быть исключены из этого рассмотрения, так как, несмотря на локальные различия в распределении над поверхностью планеты, их общая доля в атмосфере практически остается постоянной и не вносит заметного вклада в нагревание земной поверхности. Другие газы, поглощающие ИК-излучение, вносят приблизительно 50% по сравнению с общим количеством тепла, накапливаемого за счет диоксида углерода. При оценке так называемого парникового эффекта, вызванного деятельностью человека, необходимо учитывать и влияние этого фактора.

Чрезвычайно сложной представляется оценка влияния озона. Озон, образующийся при действии выхлопных газов автомашин (разд. 2.2.6.2) вблизи земной поверхности, играет в дальнейшем незначительную роль, так как он снова быстро разрушается. Озон, образованный фотохимически в высших слоях тропосферы и в тропопаузе из выхлопных газов самолетов, напротив, вносит определенный вклад в нагревание тропосферы. Стратосферный же озон благодаря поглощению энергии в стратосфере вызывает небольшое охлаждение тропосферы. Концентрация озона в стратосфере непрерывно понижается благодаря действию фреонов и других антропогенных продуктов, при этом уменьшается поглощение солнечных лучей в стратосфере и растет доля энергии, приходящейся на земную поверхность, которая соответственно нагревается. Неоднозначны высказывания по поводу влияния концентрации свободного N_2O и фторхлоруглеводородов при фотохимических превращениях озона и других газов, а также по поводу влияния этих факторов на нагрев атмосферы. Фреоны в тропосфере, несомненно, усиливают парниковый эффект от CO_2 . Фторхлоруглеводороды в стратосфере в первую очередь участву-

ют в разрушении озона (разд. 2.2.9) и, снижая таким образом долю поглощенных озоном солнечных лучей на высоте 40 км, вызывают дополнительное нагревание тропосферы. Первоначально использовавшиеся CCl_2F_2 и CCl_3F из-за высокого содержания хлора, приводившего к разрушению озона, были заменены CHClF_2 , который в меньшей степени разрушает озон. Это соединение еще в большей степени поглощает инфракрасные лучи, чем два предыдущих и особенно эффективно влияет на парниковый эффект в течение своего пребывания в тропосфере. Вопреки ожиданиям в атмосфере сохранилось известное количество CCl_2F_2 и CCl_3F , следовательно и CHClF_2 может быть обнаружен в больших количествах, чем предполагалось.

Как это ни удивительно, но и содержание метана в атмосфере изменилось за последние десятилетия. Исследование состава воздуха в полостях льда в Гренландии показало, что содержание CH_4 в атмосфере в течение длительного времени (от 500 до 27000 лет) составляло около $0,7 \text{ млн}^{-1}$. За 25 лет содержание метана поднялось на $1,25 \text{ млн}^{-1}$ и сейчас составляет около 2 млн^{-1} , что связано с увеличением площадей, занятых посадками риса, который выращивают в анаэробных условиях, а также с созданием крупных животноводческих хозяйств. Более точные сведения о причинах роста концентрации CH_4 в атмосфере пока отсутствуют. Выражаются опасения, что увеличение количества CH_4 в атмосфере вызовет такое же накопление тепла, как и за счет фторхлоруглеводородов.

Действие пыли и аэрозолей противоположно действию газов, накапливающих тепло, так как первые уменьшают количество солнечного света, падающего на поверхность Земли. Слои воздуха, содержащего пыль, нагреваются сильнее, чем чистый воздух, так что от места расположения пылесодержащих слоев воздуха зависит, где будет больше поглощаться энергии — в стратосфере или тропосфере.

2.2.5. Диоксид серы

В отличие от CO_2 , оказывающего влияние только на распределение энергии в атмосфере (благодаря поглощению ИК-лучей), диоксид серы может оказать и прямое токсическое действие на живые организмы. Кроме того, реакционная способность SO_2 значительно выше, чем у CO_2 .

2.2.5.1. Естественные и антропогенные источники

К природным источникам SO_2 в первую очередь относятся вулканы, лесные пожары, морская пена и микробиологические превращения серосодержащих соединений. Выделяющийся в атмосферу SO_2 может связываться известью, в результате чего в воздухе поддерживается его постоянная концентрация около 1 млн^{-1} .

Диоксид серы антропогенного происхождения образуется при сгорании угля и нефти, в металлургических производствах, при переработке содержащих серу руд, при различных химических технологических процессах. Большая часть антропогенных выбросов SO_2 (около 87%) связана с энергетикой и промышленностью. Только в ФРГ по приблизительной оценке ежегодно в атмосферу выбрасывается 3 — 4 млн. т SO_2 , что почти в два раза больше количества SO_2 естественного происхождения, поступающего в атмосферу на всей планете. Если данные по ФРГ суммировать с данными по всем развитым промышленным странам, то общее количество SO_2 антропогенного происхождения будет превышать количество природного SO_2 в 20—30 раз.

2.2.5.2. Диоксид серы в атмосфере

Время пребывания SO_2 в атмосфере в среднем исчисляется двумя неделями. Этот промежуток времени слишком мал, чтобы газ мог распространиться в глобальном масштабе. Поэтому в соседних географических районах, где осуществляются как большие, так и умеренные выбросы диоксида серы, в атмосфере может наблюдаться большое различие концентраций SO_2 . Таким образом, проблема SO_2 возникает в первую очередь в высокоразвитых промышленных странах и у их ближайших соседей.

Наряду с SO_2 кислотные выбросы в атмосферу осуществляются за счет HCl , HF и NO_2 . Выбросы HCl и HF носят локальный характер — производство эмалей, фарфора, сжигание отходов и установки для пиролиза (выделение HCl), производство алюминия, стекольное производство (выделение HF). Роль NO_2 будет подробнее разобрана в дальнейшем (разд. 2.2.6).

В течение прошедших десятилетий был накоплен значительный опыт при изучении выбросов SO_2 , так как они отрицательно действуют на растительность. Была предпринята попытка строительства высоких труб для того, чтобы добиться смешения

выбросов SO_2 с возможно большими объемами воздуха. В непосредственной близости от источника выбросов этот метод себя оправдал, однако не удалось добиться такого разбавления, чтобы уменьшенная концентрация физиологически не представляла опасности. Легко растворимый в воде, образующий кислоту газ может разноситься мощными потоками воздуха на сотни километров (до 1500 км). При этом в облаках идет реакция образования кислот и возможно выпадение кислотных дождей. В Средней и Северной Европе, а также Северной Америке кислотные дожди стали важной международной проблемой и даже поводом для конфликтов.

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 серы от своих соседей, чем выпускают через собственные границы. Дания, Нидерланды, Бельгия, Великобритания, ФРГ и Франция больше направляют выбросов диоксида серы к соседям, чем получают от них.

Во время переноса диоксид серы SO_2 и другие кислотные выбросы лишь в очень малой степени теряют свою активность. Нейтрализация происходит только в том случае, если в воздухе, одновременно с SO_2 находится пыль, содержащая гидроксиды щелочных и щелочноземельных элементов. Атмосфера очищается главным образом при вымывании кислых газов водой или снегом, а также при их «сухом» осаждении, т. е. в виде самого газа или адсорбированного на мельчайших частицах пыли. Кроме того, SO_2 растворяется в мельчайших капельках тумана, которые после осаждения также относят к сухой части загрязнений; в Европе к этой части относят 2/3 всех осадков серы. Остальная часть вымывается из атмосферы вместе с дождями и снегом.

Сухая часть загрязнений обычно выпадает либо в непосредственной близости от источника выброса, либо на незначительном удалении от него. При длительном переносе воздухом в основном выпадает связанная водой часть выбросов. Гребни гор и наветренная сторона возвышенностей больше страдают из-за образующихся дождей, чем подветренная сторона. Лесами с их большой и сильно разветвленной поверхностью удерживается больше выбросов, чем лугами и пашнями. Сухая часть выбросов

в основном уносится с деревьев вместе с водой, меньшая часть остается на листьях, хвойных иглах и в трещинах коры.

Влажную («мокрую») часть выбросов часто называют кислотными дождями. Этот термин следует применять с известной осторожностью: он относится только к дождям неприродного происхождения и отвечает определенным критериям (кислотный дождь имеет рН 5,6 и содержит повышенное количество сульфитов, сульфатов, нитритов, нитратов, хлоридов и фторидов или, по крайней мере, один из этих компонентов). Зная содержание вышеперечисленных анионов в осадочных породах, можно определить и рН осадков, выпадавших на землю во времена, когда еще не было промышленного развития. Образцы осадков того времени можно обнаружить в полярных льдах или в горных глетчерах. При образовании ледяного покрова в Гренландии 180 000 лет назад рН осадков лежал в пределах 6,0 — 7,6. После так называемой промышленной революции, совершившейся 150 — 200 лет назад, появились первые свидетельства о кислотных осадках. Британский химик Р. Смит 100 лет назад впервые связал повреждение растительности, каменных строений и металлов с выбросами SO_2 . Но точное измерение доли антропогенных кислотных загрязнений атмосферы было проведено только в середине XX столетия. Между концом 50-х и началом 70-х гг. осадки с рН 4,0 — 4,5 наблюдались в странах Бенилюкса, ФРГ, Северной Франции, на востоке Британских островов и в южной части Скандинавии. В середине 70-х гг. наряду с максимумом выбросов SO_2 в Средней Европе (1973 — 1974 гг.) атмосферные осадки имели самые низкие значения рН: в Шотландии 2,4 и на западном берегу Норвегии 2,7. В ФРГ среднее значение рН осадков в 1960 г. составило 5,3, а в 1980 г. — 3,97. Во время зимнего отопительного периода значения рН атмосферных осадков были значительно ниже этих средних величин.

На востоке США и в Японии дождевая вода имеет устойчивое значение рН 4,0 — 4,5. Это примечательно, ибо в среднем в США количество осадков, содержащих SO_2 , на единицу поверхности много меньше, чем в Средней Европе и в Японии.

2.2.5.3. Реакции в атмосфере и образование смога

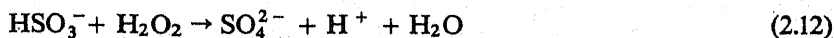
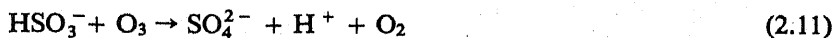
В атмосфере диоксид серы претерпевает ряд химических превращений, важнейшие из них — окисление и образование кислоты.

Окисление может проходить разными путями и в силу разных причин. Например, УФ-излучение может перевести молекулу SO_2 в возбужденное состояние, при длине волны менее 320 нм — в синглетное возбужденное состояние, при длине волны 320 — 390 нм в триплетное. Молекулы SO_2 , находящиеся в триплетном состоянии, реагируют с кислородом воздуха и через радикалы SO_4^{\cdot} превращаются в молекулы SO_3 .

Большее значение все же имеет окисление с помощью радикалов OH^{\cdot} (уравнения 2.3 и 2.4). При этом возможна и реакция с озоном:



Во влажной атмосфере образуется серная кислота. В насыщенной парами воды фазе, например в облаках, SO_2 сначала образует сернистую кислоту (уравнение 2.6), которая с озоном и пероксидом водорода дает серную кислоту:



Реакционноспособный пероксид водорода может образоваться из органических пероксидов во влажном воздухе.

Наконец, было установлено, что, как SO_2 , так и HSO_3^- в несколько промежуточных стадий могут превратиться в серную кислоту с помощью ионов металлов, которые могут присутствовать в воздухе, а также в облаках. Механизм этой цепи превращений до конца не установлен.

Атмосферное превращение SO_2 в SO_4^{2-} приходит при выбросах SO_2 в условиях влажных атлантических ветров, особенно в зимний отопительный сезон. Эти процессы получили известность в первую половину XX столетия, когда в результате мощных дымовых выбросов SO_2 в Лондоне возник густой туман (*pea soup*), в котором происходило медленное образование аэрозоля серной кислоты — названного впоследствии смогом (от англ. *smoke* (дым) и *fog* (туман)).

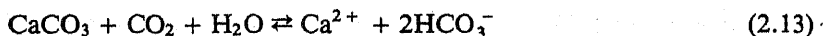
В смоге помимо SO_2 присутствует и ряд других компонентов, образующихся при сгорании топлива в печах и содержащихся в газах отопительных устройств и выхлопных газах автотранспорта. В планах мероприятий по борьбе со смогом ряда заинтересованных стран отмечается, что в возникновении этого явления играют роль не только SO_2 , но и CO , NO_x и углеводороды. Для

земель Северный Рейн — Вестфалия важным фактором образования смога считают угольную пыль. Для предотвращения опасности возникновения смога проводятся государственные законодательные мероприятия по ограничению выбросов промышленных газов и выхлопных газов автотранспорта.

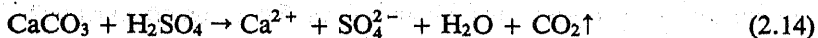
В Лондоне, где в середине 50-х годов образование смога происходило особенно часто и интенсивно, были приняты законодательные акты по ограничению выбросов отопительных устройств. В результате уменьшения выбросов SO_2 и угольной пыли удалось резко сократить вероятность образования туманов и сернокислых аэрозолей.

2.2.5.4. Разрушение металлов, облицовки зданий и стекол

Целый ряд изделий из неорганических и органических материалов подвергается разрушительному воздействию кислотообразующих газов. К ним относятся машины и другие технические изделия, строения, а также произведения искусства. Ускоряющееся разрушение подобных объектов требует больших затрат на обеспечение их сохранности. Строения с известковой кладкой разрушаются естественным путем под действием дождей, содержащих CO_2 :



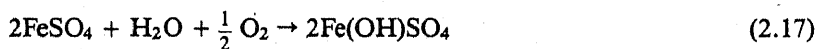
Эти процессы протекают при значениях pH 8,6 — 6,2. Если имеет место подкисление осадков кислыми продуктами антропогенного происхождения, процессы разрушения значительно ускоряются. Важнейшие кислотные компоненты в прилегающих к Земле слоях тропосферы образуются за счет SO_2 , который с парами воды образует сначала сернистую кислоту, а затем, после окисления, серную кислоту (уравнения 2.11 и 2.12). Серная кислота необратимо разрушает известь:



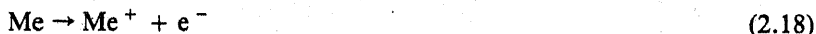
Таким же образом подвергаются разрушению и вымыванию известковая кладка и незащищенные оштукатуренные поверхности. Аналогично под внешним воздействием разрушаются изделия из мрамора. Известным примером быстро прогрессирующего разрушения строений, в которых использовалась известковая кладка, являются Кёльнский собор и Ульмский собор. Из-за при-

Кроме того, для защиты открытых каменных поверхностей используют также эфиры кремневой кислоты.

Металлы под действием кислотных выбросов разрушаются еще быстрее, чем камни или стекла, причем протекание этого процесса обеспечивает влажная атмосфера. В сухом воздухе металлы практически не подвергаются действию SO_2 . Напротив, во влажной пленке на поверхности металла растворяются кислотообразующие продукты, при этом образующаяся первоначально сернистая кислота окисляется в агрессивную серную кислоту (разд. 2.2.5.3). На поверхности железных изделий образуется корка гигроскопичного сульфата железа, толщина которой все время увеличивается. Гигроскопичные соли поглощают воду даже из ненасыщенного влагой воздуха; таким образом, влажные пленки на поверхности металлов представляют опасность даже в относительно сухой местности. Сульфат железа в водном растворе в результате гидролиза показывает кислую реакцию, что дополнительно усиливает действие кислоты на металл. Растворенный сульфат железа окисляется на воздухе с образованием основной соли сульфата железа(III), являющейся составной частью ржавчины:



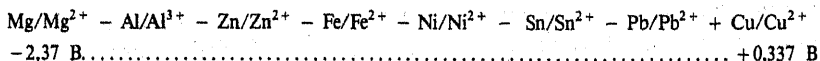
В кислой пленке протекают следующие реакции с металлом*: отдавая электроны, атомы металла переходят в ионы, высвобожденные электроны в кислой среде взаимодействуют с ионами водорода, в нейтральной — с растворенным кислородом:



При выделении свободного водорода в кислой среде последний может либо переходить в атмосферу, либо растворяться в металле, что приводит к образованию так называемой водородной губки и увеличивает хрупкость металла. Особенно восприимчивы к действию кислых и щелочных растворов места на стыке разных металлов. В этом случае электроны переходят от более

* Эти реакции характерны для металлов, стоящих в ряду напряжений до водорода. — *Прим. ред.*

электроположительного металла к более электроотрицательному соответственно ряду напряжений:



При этом донор электронов (анод) подвергается усиленной коррозии, в то время как коррозия акцептора замедляется. Это убедительно подтверждается такими примерами: даже поврежденное цинковое покрытие продолжает защищать расположенный ниже слой железа, тогда как в случае луженого (т. е. с оловянным покрытием) железа открытые участки железа корродируют значительно интенсивнее.

Для защиты железа от действия кислот предложены различные методы. Простейший заключается в том, что железо покрывают лаком или масляной краской. Практичнее использовать металлические покрытия, которые образуют пористую тонкую оксидную пленку и таким образом предохраняют расположенную ниже поверхность железа. Такого рода пленки образуют алюминий, титан, цинк, никель и хром; три последних металла используют чаще всего. Трудности возникают при повреждении покрытия в тех случаях, когда металл покрытия более электроположителен, чем само железо, как, например, никель. При легировании железа никелем или хромом, напротив, железо выполняет роль пассиватора, т. е. оно образует в сплавах защитную оксидную пленку. Это наблюдается в хромированных сталях, сталях, содержащих хром и никель, и т.п.

Большой ущерб претерпевают не только изделия из железа, но и старинная бронза. На этой бронзе образуется так называемая патина, состоящая из карбонатов и сульфатов, а также, иногда, и хлоридов. На патине обычно отлагаются слои пыли и копоти. Эта корка удерживает воду, в которой непрерывно растворяются кислотообразующие газы. Получившаяся оболочка, содержащая кислоту, разъедает металл, переводя его в виде ионов в раствор, что внешне становится заметным только при разрушении и отслаивании корки налета, достигающей миллиметровой толщины. При этом коррозионном процессе бронзовая поверхность теряет первоначальную форму и постепенно выравнивается. Чтобы избежать этих разрушений, наиболее ценные бронзовые изделия и скульптуры помещают в музеи, заменяя их копиями, или после основательной очистки покрывают маслом, воском или лаком из синтетических смол.

От воздействия кислотных дождей разрушаются и многие органические материалы — кожа, бумага, ткани, красители и резина. Бумага, ткани и кожа образованы гидрофильными веществами, которые накапливают воду между волокнами. При этом SO_2 растворяется с образованием сернистой кислоты. Последняя окисляется в серную кислоту при каталитическом воздействии тяжелых металлов, содержащихся в следовых количествах в перечисленных материалах. Кислоты постепенно гидролизуют макромолекулы (главным образом целлюлозы и белков), в результате чего эти материалы становятся хрупкими. Старинные книги, ткани и кожу необходимо хранить в помещениях или витринах, заполненных отфильтрованным воздухом. Как восстановитель SO_2 может вызвать обесцвечивание красителей, что приводит к выцветанию различных тканей.

2.2.5.5. Физиологическое воздействие на людей и животных

У людей SO_2 раздражает слизистую оболочку, вызывая сильный кашель. У взрослых здоровых людей эти симптомы появляются только при концентрациях, соответствующих МЭК 5 млн^{-1} (13 мг/м^3). В течение короткого времени воздействия можно выдержать и десятикратную концентрацию. Значительно сложнее обстоит дело с людьми, обладающими повышенной чувствительностью к SO_2 . К этой группе относится около 10% людей. У них уже кратковременное воздействие SO_2 при концентрации $1,3 \text{ мг/м}^3$ вызывает спазмы дыхательных путей, и требуется немедленное медицинское вмешательство. Таким же образом реагируют на загрязнение атмосферы SO_2 и больные астмой. Считают, что физиологическое действие SO_2 в первую очередь связано с образованием H_2SO_3 на влажной слизистой бронхов. Аналогично действуют и аэрозоли серной кислоты. В тяжелых случаях может возникнуть отек легких. При длительном воздействии SO_2 пропадает чувствительность к запахам и вкусам. В организме H_2SO_3 окисляется в H_2SO_4 и выводится почками, при этом понижается pH мочи, который в нормальных пределах лежит между 4,8 и 7,5.

Особая трудность при определении вреда, нанесенного организму действием SO_2 , заключается в том, что она часто проявляется совместно с действием других факторов, опасных для здоровья. Неоднократно наблюдалось, что при повышенной концентрации пыли токсичное действие SO_2 проявляется значитель-

но сильнее, чем в воздухе, свободном от пыли. После нескольких трагедий в Лондоне, связанных с образованием смога, было установлено, что при комбинированном воздействии пыли и SO_2 смертность превысила обычное среднее значение. При совместном действии SO_2 и пыли возрастает опасность заболевания хроническим бронхитом. Синергизм совместного действия пыли и диоксида серы объясняют адсорбцией молекул SO_2 на мельчайших частицах пыли, которые могут проникать в чувствительные альвеолы легких, не подвергаясь нейтрализации на слизистой оболочке бронхов.

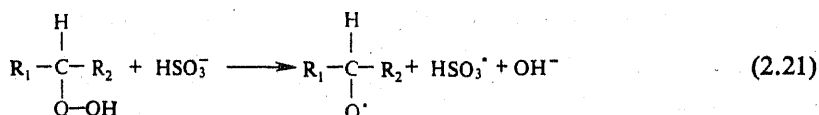
Диоксид серы часто действует совместно с NO_x ; эта комбинация может значительно увеличить число заболеваний дыхательных путей. В связи с этим следует упомянуть, что распространенность псевдокрупа — воспаления гортани — в наше время связано с загрязнением окружающей среды.

Кислотные выбросы действуют не только на людей, они действуют и на животных, однако систематические наблюдения в этих случаях отсутствуют. Только обитателям вод было уделено большее внимание, так как последние особенно чутко реагируют на изменение рН среды обитания (см. разд. 3.3.3).

2.2.5.6. Физиологическое действие на растения

Диоксид серы действует либо непосредственно на листья растений, либо косвенно в виде кислотных осадков и через почву. В случаях достаточной амортизирующей способности земли преобладает первый эффект. В клетках за счет воды цитоплазмы образуется сернистая кислота. Растения значительно чувствительнее реагируют на SO_3^{2-} , чем на SO_4^{2-} . При 8-часовой обработке газом SO_2 был отмечен особенно заметный ущерб при концентрации около $0,017 \text{ млн}^{-1}$ ($0,05 \text{ мг/м}^3$). Устойчивые виды растений повреждались только при концентрации 2 мг SO_2 на 1 м^3 воздуха.

При действии сульфит-ионов на клетки в первую очередь повреждаются биомембраны. Здесь прослеживается следующая цепь реакций: ненасыщенные жирные кислоты, которые находятся в фосфолипидах клеточных мембран, под действием фермента липоксигеназы или активных кислородсодержащих соединений образуют гидропероксидные производные жирных кислот, которые могут реагировать с HSO_3^- с образованием радикалов:



Эти радикалы в результате распада, катализируемого тяжелыми металлами, выделяют свободный этан или альдегиды, а при поражении мембран хлоропластов, окисляя, обесцвечивают хлорофилл. Другой путь обесцвечивания хлорофилла состоит в том, что при подкислении цитоплазмы вымывается Mg^{2+} из порфиринового кольца хлорофилла. Под влиянием SO_2 листья желтеют, причем пожелтение происходит особым образом — в областях между прожилками листа. Наряду с разрушением мембран и обесцвечиванием красящих веществ листьев ион HSO_3^- нарушает деятельность ряда ферментов, понижая их активность. Это затрагивает деятельность ферментов, участвующих в цикле Кальвина при фотохимической фиксации CO_2 . Кроме того, HSO_3^- стимулирует образование H_2O_2 в хлоропластах, где одновременно образуется высокоактивный бисульфитный радикал, участвующий в ряде дальнейших реакций. При наличии значительных повреждений разрушение жирных кислот приводит к нарушению переноса вещества между мембранами, в результате чего проявляются некрозы листьев, т. е. отмирают целые участки листа. Возможно, что действие SO_2 наряду с повреждением мембран является причиной уменьшения морозостойкости почек деревьев. HCl и HF также оказывают на фотосинтез тормозящее действие, механизм которого (особенно в случае HF) не установлен.

Токсическое действие SO_2 сильнее проявляется в темноте, чем на свету. Это связано с тем, что на свету HSO_3^- в хлоропластах восстанавливается в органически связанные группы SH^- , которые являются строительным компонентом таких аминокислот, как цистеин и метионин; в результате SO_2 , концентрация которого сначала была близка к токсической, оказывается в какой-то степени даже полезным для организма.

2.2.6. Оксиды азота

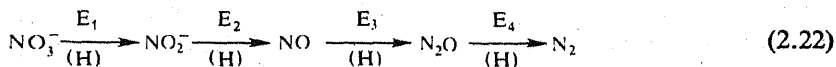
Содержанию азота в атмосфере уделялось недостаточное внимание в течение длительного времени. Только за последние годы они стали предметом дискуссий об окружающей среде, не

в последнюю очередь из-за того, что стала выявляться их роль в гибели лесов. За пятьдесят лет содержание оксидов азота в атмосфере неуклонно возрастало. Только с 1982 года антропогенные выбросы оксидов азота в атмосферу перестали увеличиваться.

2.2.6.1. Естественные и антропогенные источники

Если количество оксидов азота от выбросов в атмосфере ФРГ (около 3 — 4 млн. т/год) сравнить с содержанием оксидов азота (около 2 млрд. т) в воздухе, лишенном антропогенных выбросов, роль их в загрязнении воздуха представляется незначительной, тем более, что NO_2 сохраняется в атмосфере лишь несколько дней. Таким образом, антропогенная доля оксидов азота в атмосфере не должна иметь большого значения для общего баланса. Однако по составу антропогенные выбросы NO_x отличаются от природных оксидов азота, и этот состав характерен для густонаселенных регионов страны.

Природные загрязнения атмосферы оксидами азота связаны с электрическими разрядами, при которых образуется NO , а в последствии — NO_2 . В очень небольших количествах NO_2 может выделяться в процессе ферментации силоса. Основная часть оксидов азота перерабатывается в почве микроорганизмами, причем образуется N_2O :



при этом E_1 — нитратредуктаза, E_2 — нитритредуктаза, E_3 — NO -редуктаза, E_4 — N_2O -редуктаза.

Эти микробиологические преобразования особенно успешно протекают в почвах с рН более 4,5, с плохой воздухопроницаемостью, но относительно богатых азотсодержащими удобрениями. Главным местом протекания этих процессов служат рисовые чеки, неделями залитые водой. При попадании нитратов на большую глубину в другие почвы при ограниченном доступе кислорода также усиливается микробиологическая денитрификация. Плотные почвы и почвы на обочинах дорог также обеднены кислородом. В цепи превращений $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{N}_2$ избыток NO_3^- препятствует превращению N_2O в N_2 , способствуя высвобождению N_2O в атмосферу. Опыты с удобрениями, содержащими ^{15}N , показали, что песчаные почвы отдают от 11 до 25%, глинистые

почвы — от 16 до 31%, болотные почвы — от 19 до 40% связанного азота удобрений в атмосферу вследствие денитрификации. Но главное количество N_2O выделяют азотсодержащие соединения почв. При этом исходят из того, что выделяемые почвами соединения азота наполовину или более состоят из N_2O . Оксиды азота антропогенного происхождения главным образом состоят из NO , образующегося при сгорании топлива, особенно если температура превышает $1000^\circ C$. Считается, что NO может быть окислен до NO_2 также с помощью озона или с помощью пероксидных радикалов (HO_2). Оксиды азота также образуются в некоторых отраслях химической промышленности, при процессах нитрования, производстве суперфосфата, очистке металлов азотной кислотой, изготовлении взрывчатых веществ и плавке. Но главным источником выбросов оксидов азота все же остается автомобильный транспорт (табл. 2.4).

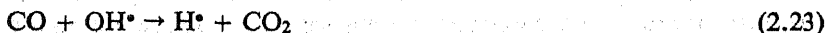
Таблица 2.4. Главные источники выбросов NO_x в атмосферу на примере территории земель Баден—Вюртемберг

Источник	Доля выбросов NO_x в общем балансе, %
Транспорт	64
Электростанции	18
Промышленность	12
Домашнее хозяйство и мелкие производства	6

Постоянный выброс оксидов азота за последние годы связан главным образом с развитием автотранспорта. Кроме того, тенденция к более полному использованию топлива также приводит к увеличению выбросов NO_x , так как повышение эффективности работы мотора связано с ростом температуры. Растет число выбросов и при увеличении скорости движения транспорта, причем нелинейно: количество NO_x нарастает быстрее. Таким образом, концентрация NO_x на автотрассах растет также с увеличением скорости автомашин. Антропогенное загрязнение атмосферы оксидами азота принимает критический характер в густонаселенных городах, где чаще выпадают осадки. Наивысшие концентрации выбросов в городах достигают значений $800 - 1200 \text{ мкг/м}^3$.

2.2.6.2. Окисление и химические превращения

Для полного выяснения механизма окисления первично образованного NO в NO₂ надо установить источники необходимых для этого процесса радикалов пероксида или соответственно тропосферного озона, концентрация которого составляет 10 — 100 млрд⁻¹. Источником тропосферного озона в незначительной степени является и стратосфера, но в основном он зарождается в тропосфере, причем схема процесса образования резко отличается от образования стратосферного озона. На начальных стадиях процесса решающую роль играет CO:



где M — частицы, участвующие в столкновениях, но не вступающие в реакции, например N₂. Образующийся при этом радикал пероксида водорода окисляет NO до NO₂:



Ночью NO₂ стабилен. Днем под влиянием солнечного света (область длин волн менее 430 нм), как это происходит и вблизи от поверхности земли, NO₂ фотолитически расщепляется на NO и кислород в основном состоянии (³P):



Этот активный кислород может давать озон при взаимодействии с молекулярным кислородом, при этом требуется присутствие инертных частиц M:



NO₂ может участвовать в ряде других реакций. В присутствии пыли, содержащей щелочные и щелочноземельные металлы, идет образование солей, при этом образуются менее токсичные продукты:



Как дальнейшее ослабление токсичности следует рассматривать образование азотной кислоты во влажном воздухе, так как при этом ослабляется окислительная активность NO₂, хотя азотная кислота и остается в клетках организма. Образующаяся одновре-

менно азотистая кислота при больших концентрациях оказывает мутагенное действие (см. разд. 3.3.1).



В небольших количествах NO_2 может реагировать с радикалами OH^\bullet , возникающими при фотолизе воды ультрафиолетовым светом, с образованием азотной кислоты:



Поскольку все продукты приведенных выше реакций хорошо растворимы в воде, они легко вымываются дождевой водой из атмосферы, создавая кислотные осадки.

2.2.8.3. Фотохимическое образование смога с окислительными свойствами

В слоях воздуха, близких к поверхности земли, озон вновь быстро реагирует с NO , образуя исходные продукты; таким образом вскоре устанавливается равновесное состояние, которое препятствует накоплению O_3 . В выхлопных газах автомобильных двигателей при одновременном присутствии алканов и алкенов образуются органические радикалы, например:



В дальнейшем озон вступает в реакции с углеводородами. Органические радикалы образуют в присутствии M и кислорода воздуха радикалы пероксидов:



которые в свою очередь окисляют NO в NO_2 :



Кроме того, в окислении NO в NO_2 принимает участие CO (уравнения 2.23 — 2.25). Дальнейшие реакции, ведущие к полимеризации углеводородов и понижающие прозрачность атмосферы, известны только ориентировочно.

Пероксирадикалы в первую очередь вступают в реакции полимеризации с олефинами, в которых образование цепи продолжается до тех пор, пока радикал или молекула NO не вызовет обрыва цепи. Наряду с полимеризацией пероксирадикалы могут

реагировать с NO_2 . Из образующихся при этом соединений наиболее известен пероксиацетилнитрат ($\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$), сокращенно называемый в экологической химии ПАН, концентрация которого в смоге может достигать 50 млрд^{-1} . Поскольку это вещество очень легко вступает в реакцию взаимодействия с различными органическими соединениями, например ферментами, оно чрезвычайно токсично для человека и других живых существ. Наряду с ПАН из пероксидных соединений следует отметить различные альдегиды, которые также вносят в смог свою долю токсичности. Из-за высокой реакционной способности O_3 , OH^\bullet , HO_2^\bullet и $\text{O}(\text{P})^\bullet$ в смоге появляется множество различных соединений, которые не все известны. Состав смога зависит от его происхождения: переполненные автотранспортом города южной Европы (Афины, Мадрид) и Калифорнии (Лос-Анджелес) в солнечные летние месяцы страдают от смога лос-анджелесского типа, для которого характерно присутствие оксидов азота, озона, ПАН и других соединений пероксидного характера. В Средней Европе и Великобритании наблюдается смог лондонского типа в осенний и зимний периоды, в нем преобладают SO_2 , H_2SO_4 и копоть. Кроме этих крайних представителей возможно возникновение промежуточных видов смога различного состава и при различных погодных условиях.

2.2.6.4. Суточная и годовая концентрация фотохимического озона

Скорость образования озона зависит от освещенности, и поэтому его концентрация изменяется в течение суток. Уменьшение концентрации озона по ночам объясняется приостановлением его фотохимического синтеза, одновременно его концентрация понижается из-за продолжающегося окисления NO в NO_2 (рис. 2.9). В гористых местностях это изменение концентраций выражено менее резко, так как поступивший в течение дня в атмосферу озон ночью почти не расходуется на окисление NO (последний практически отсутствует в чистом горном воздухе).

Годовые изменения образования озона, вытекающие из суточных изменений (как слагаемые суточных изменений), дают максимум в периоды интенсивной солнечной активности. Абсолютное количество фотохимически образованного озона зависит от интенсивности солнечного излучения и в районах с умеренным климатом при характерной циклонной активности может в

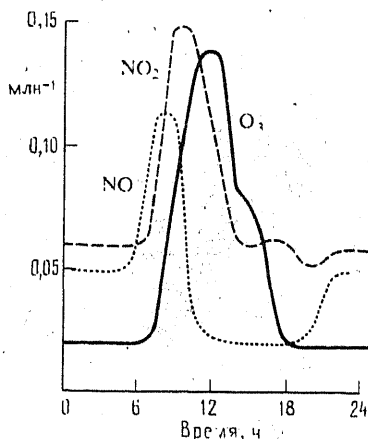


Рис. 2.9. Суточные изменения концентрации NO, NO₂ и O₃ в слоях атмосферы, близких к Земле [16].

различные годы значительно колебаться несмотря на сравнительно постоянную эмиссию.

Зависимость выхода O₃ в реакциях его образования из NO и NO₂ связана с суточными выбросами азота (рис. 2.9). С утра растет концентрация NO в связи с ростом интенсивности движения транспорта; концентрация образующегося по уравнениям 2.23 — 2.25 NO₂ достигает максимума со смещением во времени на несколько часов, а еще через некоторое время устанавливается максимальное содержание O₃. При удалении от источников выбросов NO, т. е. от больших городов и промышленных центров, изменяется соотношение концентраций NO, NO₂ и O₃ (рис. 2.10). По мере переноса выбросов от городов резко падает концентрация NO вследствие образования NO₂. Концентрация NO₂ меняется менее резко, так как убыль NO₂ связана главным образом с естественными процессами. Концентрация O₃ также очень сильно уменьшается вследствие реакции с NO. На большом удалении от источников выбросов в так называемых районах чистого воздуха все же можно наблюдать сравнительно высокие концентрации O₃. Это связано с фотохимическими превращениями NO₂ в O₃ на большой высоте, в то время как вблизи поверхности оставшийся O₃ реагирует с остатками NO. Этим можно объяснить часто кажущийся удивительным факт обнаружения высоких

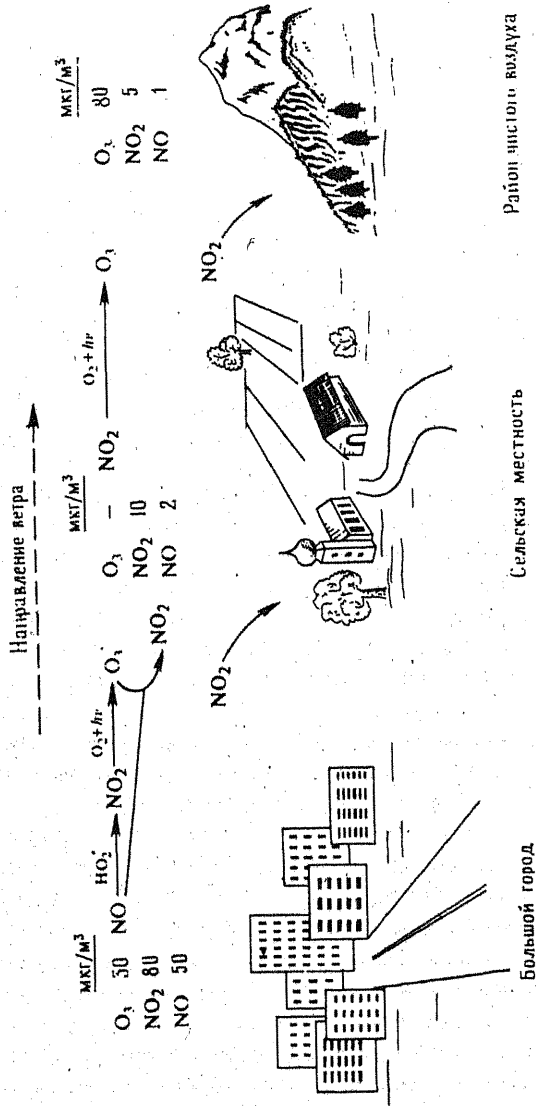


Рис. 2.10. Средние концентрации NO, NO₂ и O₃ в больших городах, сельской местности и в районах чистого воздуха. После выпадения оксидов азота остается фотохимически образованный озон.

концентраций O_3 в естественных условиях (в областях чистого воздуха), до которых, однако, могут доходить городские выбросы, например, если сопоставить области Шварцвальда и склонов северных Альп. Для этих районов среднегодовая концентрация озона составляет 80 мкг/м^3 , в то время как среднегодовое значение для центральной части городов — около 30 мкг/м^3 . Фотохимические превращения O_3 большей частью происходят при переносе за черту города. Только при максимуме выбросов и в отсутствие ветра или при обратном его направлении в воздухе больших городов можно зарегистрировать концентрации 300 — $400 \text{ мкг } O_3 \text{ на } 1 \text{ м}^3 \text{ воздуха}$; предельное значение также повышается в областях чистого воздуха до 180 мкг/м^3 . В загрязнении атмосферы областей чистого воздуха решающую роль, естественно, играют расстояние от источников выбросов и преобладающее направление ветров.

2.2.6.5. Действие NO_x и O_3 на организм человека

Образующийся главным образом естественным путем N_2O безвреден для человека, что позволяет использовать его для наркоза. Его роль в загрязнении воздуха заключается в том, что N_2O при химических изменениях в стратосфере способствует разрушению озона (разд. 2.2.9).

Роль монооксида и диоксида азота приходится оценивать совместно, так как в атмосфере эти газы встречаются только вместе. Поэтому говорят, как правило, только об активности оксидов азота или NO_x , к тому же эти газы в дальнейшем приходят в равновесие с N_2O_3 и N_2O_4 . Только вблизи от источника выбросов можно установить высокую концентрацию NO .

Монооксид азота не раздражает дыхательные пути, и поэтому человек может его не почувствовать. При вдыхании NO образует с гемоглобином нестойкое нитрозосоединение, которое быстро переходит в метгемоглобин, при этом Fe^{2+} переходит в Fe^{3+} . Ион Fe^{3+} уже не может обратимо связывать O_2 и, таким образом, выходит из процесса переноса O_2 . Концентрация метгемоглобина в крови 60 — 70% считается летальной. Но такое предельное значение может быть создано только в закрытом помещении, на открытом воздухе это невозможно.

По мере удаления от источника выброса все большее количество NO переходит в NO_2 . Этот последний желто-коричневый газ особенно сильно раздражает слизистые оболочки. При кон-

такте с влагой в организме образуются азотистая и азотная кислоты (уравнение 2.29), которые разъедают стенки альвеол легких, подобно многим другим кислотам. При этом стенки альвеол и кровеносных капилляров становятся настолько проницаемы, что пропускают сыворотку крови в полость легких. В этой жидкости растворяется вдыхаемый воздух, образуя пену, препятствующую дальнейшему газообмену. Если своевременно не перекрыть доступ жидкости в альвеолы, то отек легких может привести к смерти. Поскольку критические концентрации не могут быть достигнуты на открытом воздухе, а устанавливаются только в закрытых помещениях, то избежать этого можно, соблюдая надлежащие меры предосторожности. В промышленных районах и городах наблюдается концентрация NO_2 0,4 — 0,8 мг/м^3 , при образовании смога — 1 мг/м^3 . Максимально допустимая эмиссионная концентрация (МЭК) составляет 9 мг/м^3 (5 млн^{-1}).

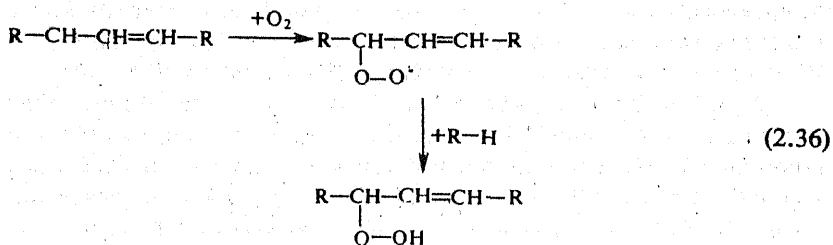
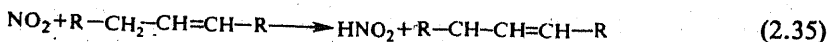
Оксиды азота должны рассматриваться как вещества, представляющие серьезную опасность для здоровья человека, даже когда фактическое содержание NO_x в воздухе меньше МЭК. Нормы МЭК предназначены только для взрослого человека, кроме того, они не учитывают возможности комбинированного действия других вредных газов. При длительном действии оксидов азота, даже в концентрациях ниже МЭК, следует опасаться расширения клеток в корешках бронхов (тонкие разветвления воздушных путей альвеол), ухудшения сопротивляемости легких к бактериям, а также расширения альвеол. Конкретные данные о длительном физиологическом действии NO_x пока отсутствуют.

Действие озона на организм подобно действию NO_2 , он также вызывает отек легких. Кроме того, озон нарушает нормальное движение мерцательных волосков в бронхах, которые должны выводить чужеродные вещества из бронхов вместе с мокротой. Систематическое вдыхание озона приводит к накоплению в легких чужеродных веществ, что может привести к увеличению опасности заболевания раком, так как канцерогенные вещества задерживаются в легких дольше обычного. При концентрации O_3 ниже значения МЭК около 0,2 мг/м^3 (0,1 млн^{-1}) наблюдается усталость, головная боль, резь в глазах и раздражение слизистых оболочек. Если МЭК превышена, то может возникнуть тяжелый отек легких. Поэтому в городах, где существует опасность образования смога, концентрации озона 0,3 — 0,4 мг/м^3 следует считать предельными. Обычно в про-

мышленных районах концентрация озона в воздухе в летний период составляет около $0,03 \text{ мг/м}^3$. По токсичности других компонентов, входящих в состав смога, не велось систематических наблюдений.

2.2.6.6. Биохимическое воздействие на растения

Оксиды азота могут воздействовать на растения тремя путями: с помощью кислотных осадков, прямым контактом с растениями и косвенно путем фотохимического образования окислителей, таких, как O_3 и ПАН. В форме кислотных осадков оксиды азота наносят ущерб растениям, увеличивая кислотность, как и в случае действия SO_2 . Прямой контакт растений с NO_x можно сразу определить зрительно по пожелтению или побурению листьев и игл. Причиной такого изменения окраски является превращение хлорофилов а и b в феофитины и разрушение каротиноидов. Видимо, эти разрушения в результате окисления, как и в случае с SO_2 (уравнение 2.21), вызываются гидропероксидными производными жирных кислот или радикалами жирных кислот. Окисление жирных кислот, происходящее одновременно с окислением хлорофилла, приводит, кроме того, к разрушению мембран и некрозу. Жирные кислоты могут окисляться и непосредственно при действии NO_2 , отнимающего от них водород с образованием ненасыщенной кислоты.



Кроме того, NO_2 может непосредственно присоединяться по двойной связи, образуя высокоактивный радикал.

Образующаяся в клетках азотистая кислота оказывает мутагенное действие, при этом происходит окислительное дезамини-

рование нуклеиновой кислоты. Примером служит превращение цитозина в урацил (рис. 2.11).

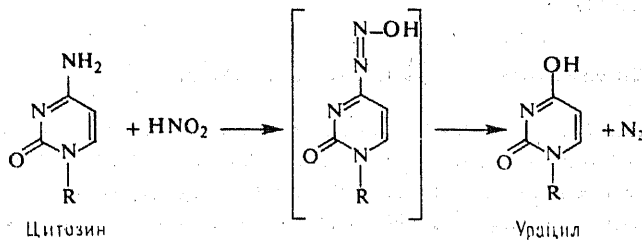


Рис. 2.11. Окислительное дезаминирование азотистой кислотой цитозина в урацил.

Нарушения роста растений при воздействии NO_2 наблюдаются при концентрациях $0,35 \text{ мг/м}^3$ ($0,17 \text{ млн}^{-1}$) и выше. Растения более устойчивы (по сравнению с человеком) к воздействию чистого NO_2 в первую очередь из-за особенностей усвоения NO_2 , который восстанавливается в хлоропластах и в качестве NH_2 -группы входит в аминокислоты. При концентрации NO_x в два раза ниже приведенной предельной оксиды азота используются растениями в качестве удобрений. Эта способность к метаболизированию NO_x не присуща человеку.

Сравнивая границы токсичности оксидов азота с реальными концентрациями NO_x в воздухе, можно видеть, что опасность повреждения растительности этими газами существует только в больших городах и промышленных районах. Так, например, в Штутгарте и Штутгарт-Вайхингене в 1981—1986 гг. полчасовые измерения давали $0,2 - 0,3 \text{ мг/м}^3$, в прилегающих территориях значения, естественно, были еще ниже. Но на примере NO_2 была показана некорректность оценки ущерба только по предельным концентрациям отдельных веществ: в то время как действие одного NO_2 растения переносят в концентрациях до $0,35 \text{ мг/м}^3$, то же количество NO_2 в присутствии SO_2 может причинить ущерб (табл. 2.5), причем результат одновременного действия обоих газов не аддитивен, здесь существует более сложная зависимость. Этот факт ясно показывает, что SO_2 уже в очень малых концентрациях подавляет активность нитроредуктазы в хлоропластах, нарушая нормальный ход детоксификации NO_2 . Таким об-

Таблица 2.5. Увеличение сухой древесной массы, различных пород после обработки газами NO_2 , SO_2 и комбинацией обоих газов [12]

Порода дерева	Профильтованный воздух	Увеличение сухой древесной массы, % к контрольному опыту			
		NO_2 , $0,062 \text{ млн}^{-1}$	SO_2 , $0,062 \text{ млн}^{-1}$	$\text{NO}_2 + \text{SO}_2$, по $0,062 \text{ млн}^{-1}$	
				Арифм. среднее	Измерено среднее
1. Черный тополь <i>Populus nigra</i>	100	120	95	107	60
2. Береза плакучая <i>Betula pubescens</i>	100	115	75	95	45
3. Ольха белая <i>Alnus incana</i>	100	125	40	82	30
4. Липа мелколистная <i>Tilia cordata</i>	100	130	135	132	95

разом, разрушительное действие NO_2 усиливается присутствием диоксида серы.

Озон значительно токсичнее оксидов азота при действии на растительность. Чувствительные виды растений уже после часовой обработки озоном при концентрации $0,05 - 0,1 \text{ мг/м}^3$ проявляют признаки угнетения. Озон также изменяет структуру клеточных мембран. При этом сначала повышается проницаемость по отношению к воде, а затем к глюкозе. В результате этих процессов отмирают клетки мезофилла листьев, на поверхности образуются полости, в которых происходит полное отражение света. В этом случае говорят о появлении серебристой пятнистости листьев.

Несмотря на повышенную проницаемость мембран клеток для глюкозы, ассимиляты накапливаются в клетках, так как блокирован их дальнейший перенос. Возможно, из-за накопления ассимилятов возбужденные в хлорофилле электроны больше не идут на восстановление фермента НАДФ (никотинамидного фермента), а переходят к кислороду с образованием O_2^- . Этот пероксидный радикал частично образует H_2O_2 , частично окисляет аскорбиновую кислоту. При участии ферредоксина, который так-

же входит в систему фотосинтеза, образуются радикалы OH^\bullet , с помощью которых, в свою очередь, образуются радикалы жирных кислот. Вместо нарушенного переноса электрона устанавливается нормальное фотохимическое образование АТФ в клетках. Образовавшиеся пероксиды и гидропероксиды жирных кислот распадаются при каталитическом действии ионов тяжелых металлов. При этом распаде окисляются пигменты и листья обесцвечиваются. Благодаря физиологическим условиям в клетке озон, возможно с помощью ароматических соединений, образует радикалы OH^\bullet , которые реагируют с гляцевым слоем кожицы листьев и игл, в результате чего на этом слое появляются трещины и он становится хрупким. В трещинах могут, например, прорасти грибные споры, проникающие затем в глубь листа и разрушающие его: Этот инфекционный процесс, который связан с только что описанной потерей «сопротивляемости структуры», является одной из причин гибели лесов.

Окислительные процессы, активизированные в клетке, воздействуют на систему этиленовых связей между стенками и мембраной клетки, при этом может выделяться этилен, индуцирующий опадение листьев и игл.

ПАН становится физиологически активным только при освещении. Под действием света он распадается фотолитически на NO_2 и пероксиацетил-радикал ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{O}^\bullet$), который, окисляя, разрушает пигменты фотосинтеза и другие вещества в клетке.

Драматическое разрушительное воздействие озона и других окислителей на растениях заставляют задуматься над тем, встречаются ли фитотоксические концентрации в атмосфере в свободном виде. Из данных, собранных различными контрольными станциями на территории ФРГ, видно, что среднегодовые значения, как правило, ниже критического порога $0,05 \text{ мг/м}^3$. Однако средние за 24 часа и особенно за 3 часа наблюдений обычно превышают это критическое значение. В Шварцвальде и других так называемых зонах чистого воздуха максимальное значение составляло до 200 мг/м^3 . В зависимости от числа концентрационных пиков в течение года для растений устанавливаются более или менее продолжительные периоды отдыха между токсическими импульсами. Таким образом, за это время либо растительность сможет справиться, либо наоборот, четче зафиксируется поражение.

Нет единого мнения по поводу оценки совместного действия O_3 и SO_2 . В небольших концентрациях оба газа действуют явно

синергически, т. е. угнетение роста растений, вызванное O_3 , усиливается в присутствии SO_2 . При высоких концентрациях, напротив, в присутствии SO_2 эффект от действия O_3 ослабляется; можно предположить, что при этом озон превращает большую часть образовавшейся в клетке сернистой кислоты в серную кислоту, обладающую меньшим фитотоксическим действием.

2.2.7. Проблемы гибели лесов

Примерно в середине семидесятых годов стали сообщать о многочисленных случаях гибели как отдельных деревьев, так и лесов; в первой половине восьмидесятых годов это явление затронуло почти половину всех лесов ФРГ. Повреждения лесов наблюдались и раньше, особенно там, где деревья находились с подветренной стороны предприятий по переработке руд, но впервые масштабы бедствия стали столь велики. Эти повреждения захватывают теперь городские насаждения. Только на территории Брауншвейга ежегодно заменяют около 2000 деревьев. Важные приметы гибели деревьев в настоящее время заключаются в усыхании и опадении листьев и игл с поредением кроны. Рост ствола дерева в высоту тормозится, образуется так называемое анство гнездо на вершине дерева. Кольца годового прироста становятся тоньше, чем они были до начала заболевания дерева. На стволе ели образуется натек, который простирается до основания ствола. Поврежденные буки часто образуют утолщения неопределенной формы в центре ствола. Больные хвойные деревья часто покрываются особо плотными шишками. Сосуществующие с корнями деревьев грибницы часто отмирают, на их месте появляется гниль. Масштаб лесных повреждений уже не подвергается никаким сомнениям с тех пор, как в ФРГ была предпринята попытка произвести их оценку. Нет единого мнения о причинах этого явления. Наличие противоречивых фактов понятно, так как само возникновение болезненных симптомов связано с действием различных факторов. Мнение меньшинства сводится к тому, что первичным виновником гибели лесов служат биологические факторы, большинство же считает, что главная причина заключена в факторах небиологического характера. В качестве биологических причин называют еще неизвестные вирусы или бактерии. Виновника гибели лесов видят также в разрушающих древесину грибах опенок осенний. В то же время о действии вирусов и бактерий в качестве возбудителей болезней

в таком масштабе пока нет конкретных данных, а о разрушающих древесину грибах известно, что они поражают уже поврежденные стволы и, таким образом, являются не причиной, а следствием болезни. Говоря о небиологических причинах гибели растений, наряду с экстремальными климатическими и прочими условиями прежде всего указывают на антропогенные загрязнения. Поэтому необходимо проверить, действительно ли области с пораженными лесами подвергались действию таких концентраций, чтобы нанести подобный ущерб. При повреждении деревьев предельная концентрация SO_2 составляет около $0,05 \text{ мг/м}^3$ ($0,019 \text{ млн}^{-1}$), что является среднегодовым показателем только для промышленных районов. В течение короткого времени в горных районах Средней Европы можно зафиксировать даже много большие концентрации.

При комбинированном действии SO_2 и NO_2 предельные концентрации каждого составляют $0,03 \text{ млн}^{-1}$. Такие концентрации и даже более высокие часто наблюдаются в оврагах Верхнего Рейна. В течение короткого времени предельная концентрация превышалась в 10 — 20 раз. Даже в умеренно загрязненных районах 3- и 24-часовые средние значения ежемесячно многократно превышали критическую предельную концентрацию. Таким образом, фазы повреждения и отдыха все время чередуются, в результате чего растение вообще плохо развивается. Такое ослабление жизнестойкости делает дерево восприимчивым к действию грибов, бактерий, жуков и других вредителей. Неизвестным остается действие вредных смесей сложного состава, как, например, $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{O}_3 + \text{углеводороды}$ или смеси этих газов с галогенами.

Повреждение лесов наблюдается не только в районах с повышенным содержанием SO_2 и NO_2 , но и в так называемых районах чистого воздуха, в которых часто отмечают повышенные концентрации озона. Токсическая предельная концентрация составляет для деревьев $0,05 \text{ мг/м}^3$. В Верхнем Шварцвальде и Альпах неоднократно отмечались концентрации $0,2 — 0,3 \text{ мг/м}^3$. Таким образом, и в районах чистого воздуха, в которых встречаются только очень малые концентрации SO_2 и NO_2 , могут происходить повреждения деревьев из-за антропогенных выбросов. Можно провести параллель между повреждением лесов в районах чистого воздуха и концентрацией вредоносного озона в атмосфере.

При прямом контакте кислотные осадки причиняют повреждения как во влажной, так и в сухой форме. До сих пор нет еди-

ного мнения о том, как сопоставить вклад антропогенных кислот в почву с природной кислотностью. Особую роль играют перекисные осадки, т. е. кислотные осадки, задерживаемые кронами деревьев; их количество зависит не только от породы дерева (например, сосны задерживают в 2,5 раза больше кислотных загрязнений, чем буки), но и от расположения леса по отношению к розе ветров. Исследования в Золлинге показали, что вклад антропогенных кислот в почву в два раза превышает природную кислотность, образующуюся при разложении гумуса. Модельные расчеты, напротив, показали, что для всей ФРГ кислотность почвы антропогенного происхождения составляет только 1/10 от естественной кислотности. Кислотность почвы определяется все же не количеством внесенных веществ кислотного характера, а ее буферной емкостью, т. е. способностью обменивать различные катионы на ионы H^+ . При наличии достаточного количества карбонатов значение рН не бывает ниже 6,2. Силикаты, содержащие щелочные металлы, как, например, полевой шпат, слюда, цинковая обманка, не допускают уменьшения рН ниже 6,2 — 5,0; глины и лёсс обеспечивают величину рН не ниже 6,8 — 4,2. При превышении буферной емкости щелочесодержащих силикатов в реакцию вступают алюмосиликаты, их буферное действие в области рН 4,5 — 3,0. Этот буфер при высвобождении Al^{3+} токсичен для корней растений и фауны почвы. Ниже рН 3,8 проявляется буферное действие соединений железа в почве.

Дальнейшее подкисление почвы вызывает ряд отрицательных последствий. К ним относятся уничтожение азотфиксирующих бактерий и актиномицет, отравление организмов, разрыхляющих почву (дождевые черви), десорбция питательных веществ растений (смываются дождями), а также повреждение грибов. Таким образом, возникают нарушения поступления и недостаток питательных веществ у растения, что помимо прямого повреждения растения приводит к снижению его жизнеспособности. Отрицательное действие подкисления проявляется в сочетании с поступлением тяжелых металлов из воздуха. В кислой среде ионы тяжелых металлов, попавшие в почву из воздуха, сохраняют подвижность, могут быть усвоены корнями растений и фауной почвы. Токсическое действие тяжелых металлов, активизированное кислотами, может проявляться различными путями.

Сложность проблемы гибели лесов заключается не только в том, что приходится иметь дело со всем многообразием газоо-

бразных выбросов, кислот и тяжелых металлов, но и в том, что повреждению деревьев могут способствовать и такие природные факторы, как сухое и жаркое лето, чрезмерно холодная зима, пена морской соленой воды, а также продолжающееся десятилетиями преобладание монокультуры хвойных деревьев.

Множество различных факторов, которые взаимосвязаны, приводят к прогрессирующему повреждению выбросов на состояние растительности, и главной задачей является сокращение загрязнения воздуха и предотвращение гибели лесов. В конце 1989 года около 60% всех лесов ФРГ уже имели заметные признаки заболеваний.

2.2.8. Технические методы сокращения выбросов

Диоксид серы образуется при сгорании серы, которая обычно входит в состав природных топлив. Оксиды азота могут получаться прямо из азота воздуха, если температура горения достигает 1000 °С и выше. Таким образом, для получения оксидов азота не требуется азотсодержащее топливо. Учитывая различный генезис и различие растворимости в воде, приходится искать разные пути сокращения этих компонентов в отходящих газах.

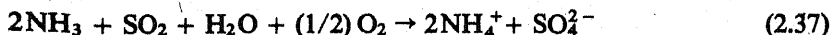
Одна из возможностей уменьшения содержания SO_2 в выбросах состоит в обессеривании топлива. Из угля можно удалить 25 — 50% серы, если его предварительно мелко измельчить, просеять через сито и промыть водой. При этом сера отделяется от частиц угля в результате седиментации пирита вследствие его относительно большой плотности (5,0 — 5,2 г/см³). Полного отделения серы от угля таким методом достичь не удастся.

Нефть и нефтепродукты можно гидрировать при высоких температурах и под большим давлением в присутствии катализатора, при этом сера переходит в H_2S . При охлаждении реакционной смеси H_2S остается в газовой фазе и может быть легко отделен от вновь сконденсированного топлива.

Природный газ обычно не содержит серы; в тех случаях, когда в нем присутствует H_2S , газ можно очистить, промывая водой. Серу, как правило, не удастся полностью удалить из топлива, кроме того, при сгорании топлива образуются оксиды азота, а продукты горения содержат пыль и следы тяжелых металлов. Поэтому отходящие и выхлопные газы должны проходить последующую очистку. Для очистки этих газов предложены многочисленные методы, которые значительно различаются по эффек-

тивности и стоимости и которые должны быть использованы с учетом вида топлива. В дальнейшем будут кратко изложены основы этих методов.

По методу Вальтера к топочному газу прибавляют аммиак. В установке для промывки газа (скруббере) SO_2 , NH_3 и вода превращаются в сульфат аммония, окисление происходит под действием оксидов азота или других катализаторов:



Выпавший в осадок сульфат аммония, если в нем нет тяжелых металлов или галогенов, можно использовать в качестве удобрения.

По методу Клауса к газам в стехиометрическом отношении к SO_2 добавляется сероводород, при этом SO_2 восстанавливается с образованием элементарной серы:



По методу скрубберной (мокрой) очистки (компании Кнауф Рисч Коттрелл) газ предварительно тщательно очищается от

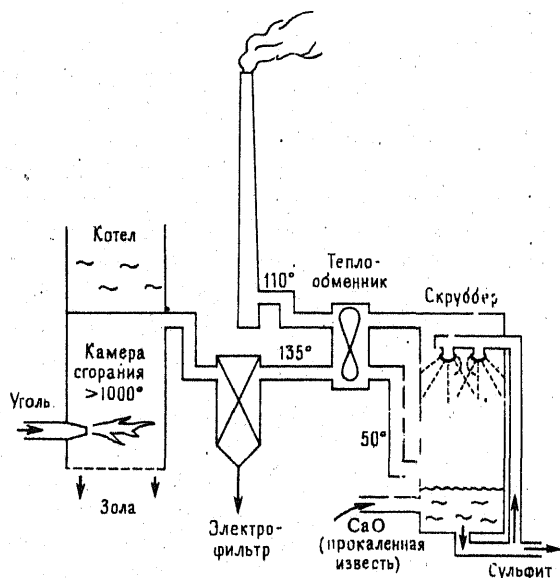
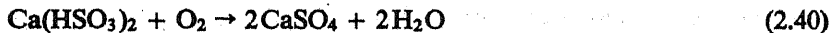
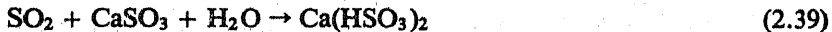


Рис. 2.12. Схема очистки топочных газов методом компании Кнауф Рисч Коттрелл.

пыли с помощью электрофилтра. После охлаждения до 50°C газ поступает в скруббер с известковым молоком. Предварительное охлаждение газа необходимо, чтобы избежать выпаривания известкового раствора. Для охлаждения используют отмытые газы, которые в процессе теплообмена нагреваются до 110°C и сильнее расширяются. Образующийся вначале в скруббере сульфит кальция в дальнейшем под влиянием SO_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и кислорода воздуха переходит в гипс (рис. 2.12).



Этот метод обессеривания топочных газов позволяет понизить содержание серы в отходящих газах на 95%.

Для очистки газа, образующегося при сжигании бурого угля, специально разработан метод сухой очистки, технически более простой и требующий меньших затрат. По этому методу измельченный уголь перемешивается с известняковой пылью, и эта смесь подается в камеру сгорания (рис. 2.13). После сжигания из известняка, диоксида серы и кислорода воздуха образуется гипс,

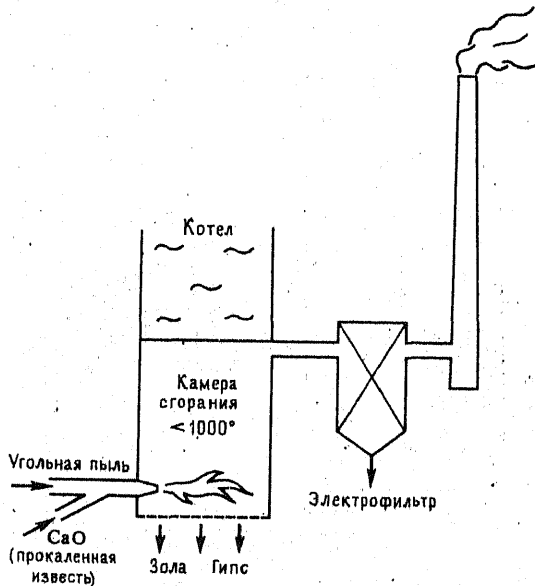
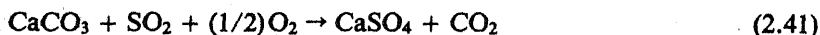


Рис. 2.13. Принцип процесса сухой очистки.

который высыпается через колосники вместе с золой и остатками известняка.



Вместо известняка можно использовать негашеную известь CaO:



На заключительной стадии газ очищается от пыли. Полученный гипс не может быть использован в технике, так как он загрязнен золой. Этот метод позволяет связывать до 50% SO₂ топочных газов. Относительно низкая эффективность этого метода заставила прибегнуть к разработке другого высокоэффективного сухого метода очистки, который позволяет удалять из отходящих газов до 90% серы.

Этот более сложный технически и более дорогостоящий метод основан на сжигании топлива в «кипящем слое» (рис. 2.14). Смесь угля и известняковой пыли, как и в предыдущем методе, подается в камеру сгорания. Благодаря одновременной подаче подогретого воздуха снизу камеры смесь поддерживается в воздухе во взвешенном состоянии и весь процесс сгорания протекает в «кипящем слое». Преимущество этого метода состоит в том, что особый принцип сжигания позволяет использовать температуры 800 — 900 °С. При этом удается одновременно сократить на 50% образование оксидов азота в отличие от методов, в которых применяется температура выше 1000 °С. Чрезвычайно интенсивное перемешивание угля и известняковой пыли позволяет, наряду с серой, отделять и галогены, которые также взаимодействуют с известняком. Поскольку метод пригоден и для сжигания углей с повышенной зольностью и большим содержанием солей, его можно считать универсальным.

По методу Вельмана—Лорда газ пропускают через нагретый раствор сульфита, при этом образуется соответствующий гидросульфит (уравнение 2.39). После охлаждения из раствора гидросульфита можно вновь выделить SO₂ и использовать его для производства серной кислоты. Кроме того, из гидросульфита и Ca(OH)₂ при окислении воздухом можно получить гипс:



Вместе с SO₂ в раствор сульфита переходят галогены и следы тяжелых металлов. После удаления SO₂ раствор сульфита мож-

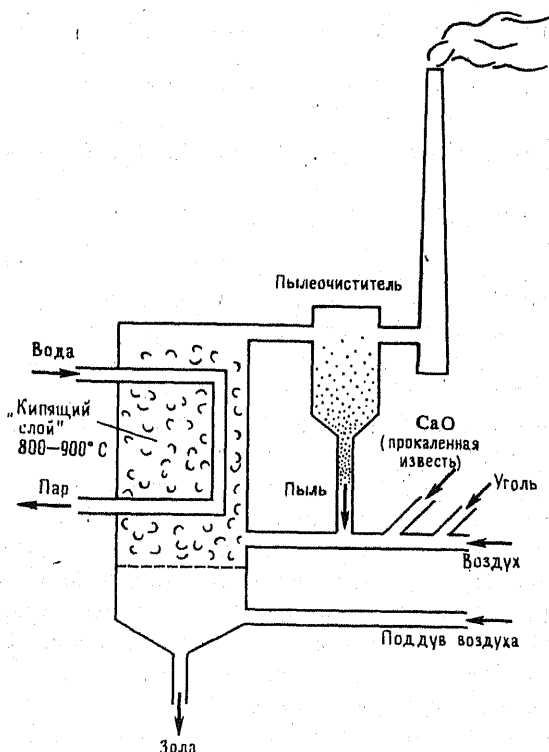


Рис. 2.14. Принцип процесса «в кипящем слое» топлива.

но использовать повторно до тех пор, пока он достаточно не обогатится загрязнениями, после чего последние можно отделить. В ходе работы в методе Вельмана—Лорда могут возникать затруднения вследствие кристаллизации солей. Оксиды азота в этом методе не отделяются.

В случае исследовательского реактора для металлургических комбинатов отходящий газ профильтровывают через активированный кокс, при этом адсорбируются SO_2 , галогены и тяжелые металлы. После исчерпания адсорбционной емкости активированный кокс перемешивают с горячим песком для извлечения SO_2 и галогенов. Дioxid серы в дальнейшем можно использовать для синтезов. Кокс после десорбции можно вновь использовать для очистки газов. Оксиды азота можно удалить, обраба-

тывая предварительно очищенные газы аммиаком с образованием азота:



Достаточно дорогостоящий метод Дегусса дает чрезвычайно чистый продукт. По этому методу SO_2 отходящих газов окисляется пероксидом водорода в серную кислоту:



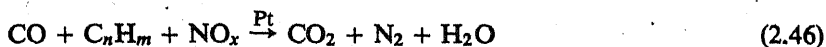
Полученная этим методом серная кислота благодаря ее высокой чистоте пользуется большим спросом.

Весьма возможно, что в будущем для очистки отходящих газов электростанций от оксидов азота будут использовать катализаторы из благородных металлов, такие, как для очистки выхлопных газов автомобилей. Многие опытные установки уже находятся в эксплуатации.

Если не считаться с затратами, то уже сейчас с помощью существующих методов очистки можно понизить содержание SO_2 в отходящих газах до 200 мг/м^3 , а выбросы NO_x — даже до 100 мг/м^3 . Содержание галогенов и тяжелых металлов также может быть резко снижено с помощью современных технических методов.

Специальная проблема возникает при очистке выхлопных газов большегрузных автомобилей. Здесь приходится сталкиваться с двумя принципиально отличными конструкциями: бензиновые двигатели и дизельные моторы. Выхлопные газы этих типов двигателей имеют различный состав: дизельные выхлопы содержат в первую очередь SO_2 и NO_x ; у двигателей Отто в выхлопных газах содержатся CO , углеводороды и ароматические углеводороды. Главная задача при обезвреживании выхлопов большегрузных автомобилей состоит в устранении CO , углеводородов и NO_x . Не менее важно и удаление частиц сажи, имеющих активную адсорбционную поверхность, а также веществ канцерогенного характера. К современным методам очистки относятся возврат выхлопных газов, использование мажер-моторов (работающих на обедненной топливом смеси) и каталитическая переработка. Частичный возврат выхлопных газов позволяет понизить температуру сгорания и тем самым уменьшить выброс NO_x . При использовании мажер-моторов или моторов, удовлетворяющих европейским стандартам, с помощью различных кон-

структивных нововведений удастся обеднить топливную смесь. В результате вредные выбросы сокращаются на 30% по сравнению с обычными двигателями. Но наилучший эффект очистки достигается при использовании катализаторов; в общем виде механизм катализа описывается следующим химическим уравнением:



Катализатор представляет собой керамику, пронизанную мельчайшими каналами. Для увеличения активной поверхности каналы внутри покрываются оксидами металлов. Подготовленная таким образом подложка покрывается сплавом платины с небольшим количеством родия и следами оксидов металлов. Расход платины на один катализатор составляет 1 — 1,5 г. Благородные металлы с успехом можно извлекать из старых отработанных катализаторов. Непременным условием эксплуатации катализатора является применение бензина, не содержащего тетраэтилсвинца (ТЭС), так как свинец дезактивирует катализатор. Для успешного осуществления процесса, протекающего по уравнению 2.46, необходима достаточная подача кислорода в топливную смесь, состав которой должен меняться с изменением режима работы двигателя. Поэтому необходимо непрерывно контролировать состав топливной смеси с помощью лямбда-детектора, чтобы в топливной смеси количества топлива и кислорода при любом режиме двигателя были в полном соответствии. Стоимость этой системы регулирования составляет значительную часть от стоимости всей каталитической насадки.

Недопустимость использования этилированного топлива дает дополнительный эффект в борьбе с загрязнениями, так как до введения катализаторов главным источником выбросов свинца в окружающую среду было использование топлива с ТЭС для автомашин с бензиновыми двигателями.

Несмотря на каталитическую очистку выхлопных газов двигателей большегрузных автомобилей, остался еще целый ряд проблем, связанных с выхлопными газами. Выбросы CO_2 вызывают парниковый эффект в атмосфере (разд. 2.2.4.2). Кроме того, сажа, бензопирен и различные ароматические углеводороды таят немалую опасность для здоровья человека.

Наряду с чисто техническими мероприятиями по обезвреживанию выхлопных газов, обсуждается еще целый ряд вопросов, свя-

занных как с ограничением скорости движения автотранспорта, так и вообще с ограничением его использования. Уменьшение количества выхлопных газов при ограничении скорости движения на автострадах до 100 км/ч составляет около 21%. Ограничение скорости до 80 км/ч не приводит к существенному сокращению вредных выбросов, но экономит топливо. Намеченное в некоторых местностях и кое-где уже введенное установление предельной скорости 30 км/ч не принесет никаких улучшений в ситуацию с выхлопными газами. Оно приведет, однако, к сокращению несчастных случаев, что само по себе не менее важно, чем очистка атмосферы от выхлопных газов. Существенное уменьшение выбросов автомобильных двигателей при снижении скорости может быть достигнуто только в том случае, если одновременно понизить мощность мотора до такой степени, чтобы достигалась скорость лишь 100 км/ч. Кроме значительной экономии топлива это приведет к сокращению выбросов без дальнейшей очистки, например только по NO_x примерно на 1/3 по сравнению с современным средним значением.

При общем сокращении интенсивности движения автотранспорта возникнут проблемы, связанные с перевозками и переездами на короткие расстояния, а также с высвобождением большого числа лиц и необходимостью их дальнейшего трудоустройства. При этом, однако, не учитывается, что на проблему загрязнения окружающей среды было указано еще 15—20 лет назад и было достаточно времени для промышленной перестройки. В дальнейшем необходимо искать другие пути, не забывая при этом, что здоровье человека сохраняют не поездки на автотранспорте, а частые прогулки на свежем, незагрязненном воздухе.

2.2.9. Фторхлоруглеводороды, N_2O и стратосферный озон

Оставим тропосферу с толщиной слоя около 11 км и поднимаемся в расположенную над ней стратосферу на высоте около 50 км над поверхностью Земли (рис. 2.2). Здесь почти нет облаков, поэтому УФ-излучение значительно интенсивнее, чем на поверхности Земли. Это способствует возникновению многих новых реакций. Особенно следует отметить фотохимическое разложение молекулярного кислорода под действием коротковолнового УФ-излучения с длинами волн меньше 242 нм.



Образующиеся атомы кислорода (с помощью вещества М, которое выходит из реакции неизменным) дают с молекулярным кислородом озон:



Максимальное количество озона (концентрация около 7 млн^{-1}) находится на расстоянии 20—25 км от поверхности Земли. Эта озоновая оболочка, которая на полюсах расположена на несколько километров ближе к Земле, чем на экваторе, поглощает в УФ-области (максимум при 254 нм) и значительно слабее в ИК-области (при 600 нм). Поглощение энергии озоновым слоем существенно сказывается на запасе энергии в расположенной ниже атмосфере и заметно препятствует вертикальной конвекции воздуха. Таким образом, озоновый слой представляет собой весьма активную инверсионную область. Значение озонового слоя в жизнедеятельности Земли еще больше вследствие того, что для озонового слоя максимум поглощения УФ-излучения (254 нм) очень близок к таковому для ДНК (260 нм). Заметим, что ДНК — носитель генетической информации всего живого. Озон защищает ДНК от индуцированных УФ-излучением биохимических изменений, вызывающих мутации. В ходе эволюции Земли живые существа смогли выйти из морей (также поглощающих УФ-излучение) на сушу только тогда, когда над землей возникла первая озоновая оболочка. Таким образом, стратосферный озоновый слой над Землей следует рассматривать как необходимую предпосылку существования на суше всего живого.

В настоящее время озон стратосферы страдает из-за антропогенного вмешательства, и необходимо установить главные факторы, ответственные за это вмешательство.

2.2.9.1. Происхождение фторхлоруглеродов и N_2O

Предполагают, что из всех антропогенных газов основную роль в разрушении стратосферного озона играют фторхлоруглеродороды (фреоны) и N_2O . Фреоны, прежде всего $CFCl_3$ (R11), CF_2Cl_2 (R 12) и $CHClF_2$, в течение длительного времени использовали в качестве распылителей при изготовлении аэрозольных упаковок. Сейчас они используются особенно широко в холодильниках и кондиционерах, а также как пенообразователи при получении искусственных пен, стиральных и чистящих порошков. При получении пен фреоны образуют эмульсию с пенообразующими жидкостями.

При застывании пены газ частично остается в ее порах, частично переходит в атмосферу. Ежегодно используют около 2 млн. т этих веществ.

N_2O поступает главным образом из почв, богатых азотом и бедных кислородом (разд. 2.2.6.1). Для «жестких» ФХУ, молекулы которых не содержат связей С-Н (например, $CFCl_3$ или CF_2Cl_2), и N_2O в тропосфере отсутствуют условия для химических превращений, поэтому эти соединения могут постепенно диффундировать в стратосферу. Продолжительность пребывания фторхлоруглеводородов в атмосфере оценивается в 100 и более лет. Только «мягкие» ФХУ (например, $CHClF_2$) могут претерпевать в тропосфере какие-либо изменения.

2.2.9.2. Фотохимические реакции в стратосфере и полярная озоновая дыра

Разрушение озонового слоя фторхлоруглеводородами (ФХУ) в стратосфере связано с тем, что под действием УФ-излучения освобождается хлор, который служит источником радикалов Cl^* . На CCl_3F активно действуют лучи с длиной волн меньше 230 нм, а на CCl_2F_2 — лучи с длиной волны меньше 220 нм. При фотолизе кроме хлора образуется ряд других соединений, частично по реакции с кислородными радикалами. Последние могут разрушать фторхлоруглеводороды с образованием радикалов Cl^* и ClO^* . Эти радикалы могут явиться причиной разрушения озонового слоя, при этом идут следующие реакции:



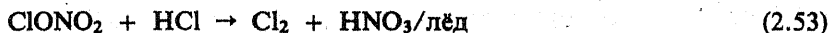
Радикалы Cl^* вновь участвуют в разрушении озона, что позволяет говорить о каталитическом характере процесса. В результате этих реакций общее содержание озона в атмосфере в настоящее время уменьшилось на 1%. На высоте 40 км потери озона составляют уже около 8%. В течение 100 лет при неизменном поступлении ФХУ в атмосферу общая потеря озона может составить 5—7%.

Значительно серьезнее обстоят дела с потерями озона над Антарктидой. В октябре 1987 г. дефицит озона составлял почти 50%. В летний период содержание озона вновь восстановилось, но это до следующей антарктической зимы.

Процессы, приводящие к столь значительным, хотя и временным потерям, достаточно хорошо изучены. Важную роль играют стратосферные облака, образование которых, вероятно, связано с аэрозолями вулканического происхождения. При зимних температурах до -80°C в облаках образуются кристаллики сильно охлажденного льда, на поверхности которых протекает ряд гетерогенных реакций, которые связаны в первую очередь с образованием Cl^{\bullet} и ClO^{\bullet} (уравнения 2.49 — 2.51), особенно ClO^{\bullet} ; концентрация последнего в озонной дыре так велика, что его одного хватило бы для объяснения всех потерь озона. Сначала ClO^{\bullet} связывает NO_2 :



Образовавшийся «хлорнитрат» на холоду может быстро реагировать с соляной кислотой, при этом выделяется свободный Cl_2 — источник радикалов; одновременно образовавшаяся азотная кислота растворяется во льду и таким образом выводится из газовой реакционной смеси:



Образованные из HCl и HOCl (из ClONO_2) фотохимическим путем свободные радикалы Cl^{\bullet} и ClO^{\bullet} могут участвовать в разрушении озона (уравнение 2.50). В то же время в Арктике зимние потери озона составляют около 5%. Таким образом, наряду с образованием колоссальной антарктической озонной дыры, в зимнее время регулярно образуется слабая арктическая озонная дыра. Эти сезонные озонные дыры оказывают известное влияние на общее содержание озона в стратосфере.

Вместе с CO_2 галогеноуглероды участвуют в создании парникового эффекта в атмосфере, так как они поглощают ИК-излучение в области 700 — 1300 нм, т.е. в той области, в которой CO_2 пропускает ИК-лучи. Разрушение озона в стратосфере приводит к разогреванию тропосферы, так как все больше богатых энергией УФ-лучей проникает в тропосферу и поглощается в ней. Поэтому влияние ФХУ на нагревание тропосферы таит в себе еще большую опасность, чем усиление УФ-излучения вблизи поверхности Земли. Однако надо серьезно считаться с действием усиленного УФ-излучения и в нижних слоях тропосферы. У людей, особенно со светлой кожей, значительно возрастает опасность раковых заболеваний

под действием повышенных доз УФ-облучения. Кроме того, снижаются рост и участие в фотосинтезе ряда растений, в том числе и культурных, что приводит к потере урожая. Эти эффекты проявляются уже при незначительной потере озона стратосферы.

Вышеизложенное, а также материалы, представленные в разд. 2.2.4.2; заставляют сделать вывод о необходимости резкого сокращения производства фторхлоруглеродородов (фреонов) и обеспечения холодильников и кондиционеров надежными циркуляционными системами, не допускающими утечки хладагента. Однако это находится в противоречии с техническими и экономическими интересами производителей фреонов, так как изготовление последних связано с производством NaOH , HCl , Cl_2 , а также с рядом других синтезов (рис. 2.15). Сокращение производства фреонов влечет за собой сокращение производств хлора, соляной кислоты и едкого натра, что снизит доходы производящих эти продукты фирм.

Ведущая уже с 1974 г. дискуссия о возможности разрушения озонового слоя в стратосфере побудила рассмотреть возможности сокращения производства фторхлоруглеродородов и привлекла внимание к обсуждению надежности такого прогнозирования. В настоящее время вредное воздействие фреонов на атмосферу можно считать совершенно однозначно установленным. Однако всем требованиям об изъятии этих веществ из обращения противостоят трудности перестройки в краткие сроки химических производств.

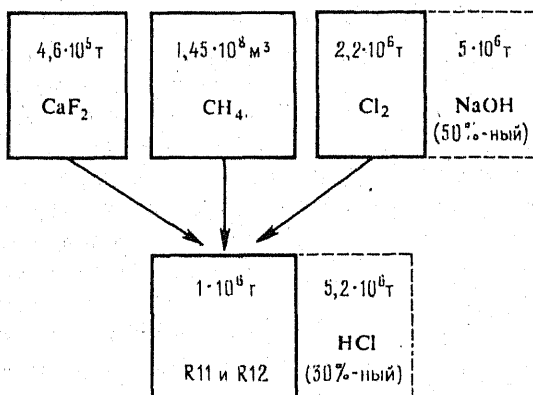


Рис. 2.15. Производство фторхлоруглеродородов связано с получением едкого натра и соляной кислоты в качестве побочных продуктов [10].

Помимо фторхлоруглеродов причиной разрушения озонового слоя является также оксид диазота N_2O . Этот газ сохраняется в атмосфере в течение десяти лет. В стратосфере N_2O реагирует с образующимися фотолитически радикалами O^* и OH^* , например, по реакции



NO может реагировать с озоном, образуя NO_2 и O_2 . Разрушительное для озона действие N_2O сильно проявляется в нижних слоях стратосферы на высоте 20 — 30 км. Действие других оксидов азота проявляется подобно действию N_2O ; они попадают в стратосферу с продуктами сгорания топлива ракетных и авиационных двигателей. Пока нет конкретных предложений по преодолению воздействия оксидов азота, так как отсутствуют данные о масштабах их распространения. Главным источником поступления оксидов азота в атмосферу служит сельское хозяйство. Сокращение этого поступления возможно при умеренном потреблении азотсодержащих удобрений, а также при сокращении посевов риса, где на затопленных неделями участках протекают анаэробные процессы. Однако эти мероприятия не реализуются, так как из-за постоянного роста населения Земли все больше обостряется продовольственная проблема; кроме того, современные высокопродуктивные сельскохозяйственные культуры требуют применения азотсодержащих удобрений. Наиболее надежным выходом из создавшегося положения было бы регулирование роста численности населения на нашей планете. До того как будет установлен предел росту народонаселения, придется считаться с ежегодным увеличением содержания N_2O в атмосфере на 0,2 — 0,3%, как это было во все предшествующие годы.

В последнее время возникло предположение, что в разрушении озонового слоя участвует также метан. В течение ряда лет концентрация метана в атмосфере непрерывно возрастает. Достоверных теорий о химизме разрушения озона метаном пока не предложено.

3. Загрязнение грунтовых, речных и морских вод

Водная среда, так же, как и воздушная, загрязняются человеком. Это загрязнение нельзя объяснить только деятельностью промышленных предприятий, которые направляют свои выбросы в реки и океаны. Не менее интенсивно загрязняет природу и современное сельское хозяйство с его массовым содержанием скота, интенсивным внесением удобрений в почву и использованием средств защиты растений от вредителей; эти удобрения и химические соединения попадают в грунтовые и поверхностные воды. Наконец, бытовые сбросы также вносят вклад в общее загрязнение вод.

В течение длительного времени бытовало мнение, что все вредные выбросы либо постепенно разрушаются в океанских просторах, либо оседают на дно. Впервые Тур Хейердал обратил внимание общественности на то, что во время его путешествия через Тихий океан на плоту «Кон-Тики» (1947 г.) в открытом океане повсюду по пути следования на поверхности воды приходилось видеть пятна нефти. Сегодня почти во всех районах мирового океана в результате аварий танкеров или неосмотрительного бурения нефтяных скважин можно обнаружить нефтяные загрязнения. Морские воды вблизи берегов загрязнены нитратами и фосфатами, что приводит к массовому росту водорослей и к оскудению рыбных запасов, а также к уменьшению концентрации кислорода в воде. Еще за десятилетия до появления видимых следов загрязнений в океанах вода во множестве рек была настолько загрязнена, что вымерли многие породы рыб. Например, в Рейне до 1920-х гг. встречался осетр, а до 1950-х гг. — лосось. В последнее время в Рейне восстанавливается рыбное хозяйство, но все породы рыб, встречающиеся там сейчас, были разведены искусственно. Большой отрицательный опыт, накопленный в течение прошедших десятилетий, при оценке качественного состояния вод позволил предпринять попытку выработать единый критерий, с одной стороны, достаточно простой, а с другой, — позволяющий надежно определять качество воды, не прибегая к химической идентификации опасных компонентов.

3.1. Оценка загрязненности воды

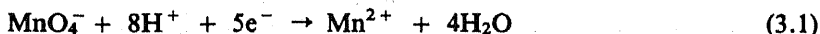
Основным показателем для определения мощности очистных сооружений служит потребление воды на душу населения (или суточная норма потребления) с учетом количества органических веществ, ежедневно сбрасываемых в сточные воды, последняя величина составляет приблизительно 180 г на одного человека. Определить суммарное загрязнение воды органическими веществами можно по расходу кислорода на разрушение органических веществ микроорганизмами. Для этого количества органики массой 180 г требуется около 60 г кислорода при 20 °С в течение 5 суток. Указанное количество кислорода, израсходованное микроорганизмами, играет важную роль для выработки единой шкалы оценки чистоты сточных вод. Эта характеристика определяется как пятисуточное биохимическое потребление кислорода (БПК₅) и выражается обычно в мг кислорода на 1 л сточных вод. Значения БПК₅ для различных субстратов приведены в табл. 3.1.

Таблица 3.1. Значения БПК₅, для некоторых видов сточных вод

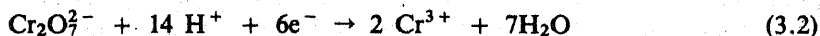
Происхождение сточных вод	БПК ₅ , мг/л
Нефтеочистка	97—280
Пищевая промышленность	> 5 000
Скотоводческих ферм моча	15 300
Навоз	13 600
Силосная жижа	80 000

Аналогично установлены нормативы в животноводстве для крупного рогатого скота в расчете на животное массой 500 кг. Для других домашних животных можно сделать пересчет. Например, для овцы коэффициент пересчета составит 0,1, для свиньи 0,2, а для курицы-несушки 0,004. Органические отходы, соответствующие этим нормативам, требуют для аэробного микробиологического разрушения при 20 °С 800 г кислорода. В норме для животных предусмотрено в 13 раз больше кислорода, чем для человека. Реально определение БПК₅ требует больших затрат времени. Пятисуточную потерю кислорода в сточных водах, насыщенных кислородом, определяют либо при помощи кислородного электрода, либо с помощью цветной реакции, а также манометрически по изменению объема воздуха над пробами сточных вод. В этом случае воздух должен быть предварительно очищен от CO₂ с помощью

раствора NaOH. Оценка уровня загрязненности по показателю БПК₅ не является полной, так как при анализе учитываются только биологически быстро разрушающиеся вещества, но не учитываются вещества, разрушающиеся с трудом, равным образом как и неорганические соединения, также входящие в состав загрязненных вод. Быстрое заключение о количестве окисляющихся веществ можно сделать, определяя химическое потребление кислорода (ХПК) для пробы сточных вод. В простейшем случае титруют пробу сточных вод раствором перманганата калия в кислой среде:



При этом определяют не все органические соединения, поскольку некоторые из них, например кетоны, окисляются с трудом. Полное окисление осуществляют бихроматом калия в сильноокислой среде:



К недостаткам обоих методов относится то, что одновременно окисляются различные неорганические вещества и значения ХПК нельзя целиком приравнять БПК. Согласно грубой количественной оценке БПК составляет половину значения ХПК. Другим очень важным параметром при оценке загрязненности вод является «общий органический углерод» (ООУ). Эта величина представляет особый интерес в тех случаях, когда загрязнение связано с такими веществами, которые с трудом разлагаются микробиологическим путем, как, например, лигнин, гуминовые кислоты или различные органические материалы искусственного происхождения.

При токсикологической оценке особое внимание следует уделять галогенорганическим соединениям. При характеристике этих соединений используют величину АОГ (адсорбируемые органически связанные галогены). Для определения АОГ вещество сжигают в токе кислорода и образовавшиеся галогены поглощают активированным углем; окончательно галогены определяют титрованием. Законодательно установленные нормы не подходят к органически связанным галогенам, их содержание не должно превышать предельной концентрации 100 мкг/л.

Наряду с содержанием в воде органических веществ интерес представляют также соединения ионного характера. Их определяют по электропроводности воды при 20 °С (кондуктометрически).

ки), приводя результаты измерений в микросименсах на 1 см (мкСм/см ; $1 \text{ См} = 1 \text{ Ом}^{-1}$). Однако, определив электросопротивление, нельзя сделать заключение о природе присутствующих ионов. Различные соли имеют разные степени диссоциации, в свою очередь различные ионы имеют разные подвижности. Для идентификации ионов необходимо использовать химические методы определения (рис. 3.1). Несмотря на эти ограничения, электропроводность служит важным критерием при использовании воды для технических целей (для котлов, опреснительных установок и т.д.), равно как и в тех случаях, когда вода сбрасывается в места обитания живых организмов, так как концентрация ионов имеет решающее значение для осмотических процессов. Поэтому для различных вод, в том числе и сточных, электропроводность является важнейшим показателем (рис. 3.2).

Наряду с определением общих характеристик загрязнений, в отдельных случаях необходимо качественное и количественное определение вредных компонентов для более полной характеристики воды и выяснения возможности ее использования, например, в качестве питьевой (см. разд. 3.4.3).

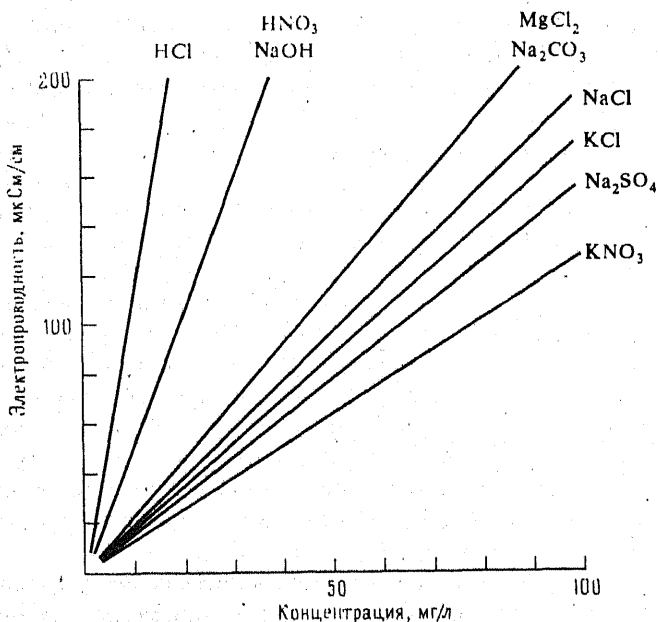


Рис. 3.1. Электропроводность некоторых разбавленных растворов [27].

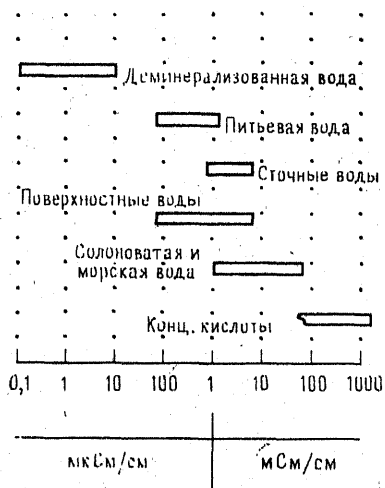


Рис. 3.2. Электропроводность воды различного назначения и водных растворов [27].

Таблица 3.2. Краткая характеристика различных вод

Критерий	Классификация вод по степени загрязненности (по сапробности) ^а			
	Низкая загрязненность (олигосапробы)	Средняя загрязненность (β-мезосапробы)	Средняя загрязненность (α-мезосапробы)	Высокая загрязненность (полисапробы)
Содержание O ₂	8 мг/л	6 мг/л	2 мг/л	<2 мг/л
БПК ₅	1 мг/л	2—6 мг/л	7—13 мг/л	15 мг/л
Количество планктона	Малое	Большое	Среднее	Малое
Количество рыбы	Малое	Большое	Среднее	Отсутствует
Видовой состав	Аэробные бактерии Водоросли	Нитевидные бактерии Водоросли	Анаэробные бактерии Сине-зеленые водоросли	Сине-зеленые водоросли
	Коловратки Планирии	Креветки Улитки	Простейшие Пиявки	Простейшие Ресничные инфузории, грибы
	Икра, лосось	Многообразие разных видов рыб	Мало видов рыб	Отсутствуют рыбы

^а Сапробность — физиолого-биохимические свойства организма (сапробионта), обуславливающие его способность обитать в воде с тем или иным содержанием органических веществ. Олиго-, мезо- и полисапробы — соответственно организмы, обитающие в водах малой, средней и высокой загрязненности. — *Прим. ред.*

При оценке поверхностных вод, являющихся средой обитания многих животных и растений, используется их классификация по качеству. Все воды разбивают по степени загрязнения на 4 класса (табл. 3.2). Первоначально это было связано только с возможностью обитания в воде различных организмов, как в виде планктона (плавающие в толще воды организмы), так и бентоса (донные организмы). Сравнение данные по отдельным представителям флоры и фауны позволяет видеть тесную связь их выживания со степенью загрязненности воды. Изменение состава водной флоры отмечено уже при кратковременном увеличении загрязненности. Поэтому необходимы экологические исследования с применением систематических химических анализов в течение длительного времени. Кроме того, и по сей день качество воды оценивают по состоянию ее обитателей. Но поскольку это не может дать исчерпывающей картины загрязненности воды, всегда в заключение приходится прибегать к химическому анализу. Заканчивая краткий обзор различных методов оценки качества вод, отметим, что из множества известных факторов, приводящих к загрязнению воды, ниже будут рассмотрены наиболее характерные.

3.2. Органические остатки

Органические соединения природного происхождения за некоторыми исключениями (например, лигнин) быстро разрушаются микроорганизмами. Иначе ведут себя многочисленные синтетические органические соединения. Для их разрушения микроорганизмам не хватает многих специфических ферментов. Поэтому для устранения некоторых органических соединений необходим дифференцированный подход.

3.2.1. Вещества, разрушаемые микроорганизмами, и изменение состояния воды

Процесс биологической очистки воды связан с содержанием в ней кислорода. При достаточном количестве кислорода проявляется активность аэробных микроорганизмов, которые питаются органическими веществами. При этом образуются CO_2 и H_2O , а также нитраты, фосфаты, сульфаты и кислородсодержащие соединения других элементов, которые содержались в исходных веществах. Выделенные нитраты и фосфаты играют особую роль

в изменении состояния воды, так как в естественных водоемах они содержатся в столь малых количествах, что ограничивают рост растений и планктона. Если выделенные нитраты и фосфаты стимулируют рост водорослей и высших растений, то это будет способствовать усиленному росту зоопланктона и размножению высшей фауны, которые употребляют кислород для дыхания. С ростом числа живых организмов в воде увеличивается и количество отмирающих, для аэробного разрушения органических остатков которых также необходим кислород. При этом резко возрастает расход кислорода, и растения уже не могут восполнять его за счет фотосинтеза. Растворение кислорода воздуха также не идет достаточно быстро, особенно в тех случаях, когда поверхность водоемов остается спокойной. Если органические остатки не будут вскоре переработаны, вода на длительное время останется без кислорода, необходимого для жизнедеятельности флоры и фауны, вплоть до того, что аэробные микроорганизмы уже не смогут более существовать. Их массовая гибель соответственно сопровождается массовым размножением анаэробных микроорганизмов, которые разрушают всю биомассу путем брожения. Этот переход от аэробного к анаэробному состоянию воды называют опрокидыванием.

После анаэробного распада в результате целого ряда взаимосвязанных процессов брожения образуются CH_4 , CO_2 , H_2O , NH_3 и H_2S . Фосфор находится в клетках организма в виде фосфата и выделяется в этой форме. Распавшиеся в анаэробных процессах органические вещества так изменяют состояние воды, что делают невозможным в обозримое время ее возвращение к аэробному состоянию, если не предпринимать искусственные меры. Постоянно выделяющиеся NH_3 и H_2S еще сильнее отравляют воду.

Особую форму органических загрязнений представляют собой фекалии, так как они содержат патогенные микробы, присущие организмам человека и животных. Поэтому пробы воды при определении ее гигиенического состояния должны проверяться на содержание кишечных палочек (*Escherichia coli*, *Klebsiella* и др.). В отличие от других видов бактерий они могут жить только в определенной питательной среде (желчь — лактоза), что и позволяет селективно и достаточно просто определять их в этой питательной среде.

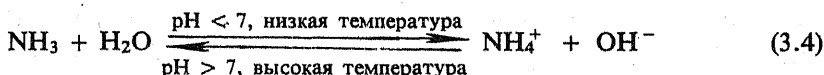
Общее представление об уровне бактериального загрязнения можно получить, выращивая в универсальной питательной среде бактерии в пробе воды в течение двух суток при 37°C .

3.2.2. Образование мочевины и аммиака в воде

При сильном загрязнении воды мочой и навозной жижей в ней оказывается большое количество мочевины. Бактерии в сточных водах под действием ферментов выделяют аммиак:



Литр навозной жижи может дать до 4,5 г аммиака, который может выделиться при определенных условиях. Аммиак в воде находится в равновесии с ионом аммония, при повышении температуры и при $\text{pH} > 7$ равновесие сдвигается в сторону выделения NH_3 :



При температуре 25°C и $\text{pH} 11$ равновесие сильно сдвинуто в сторону выделения аммиака. Такие условия создаются в летнее время в стоячих водах прудов. Если вода загрязнена мочой животных, например при выпасе скота, аммиак выделяется в такой концентрации, что вода может оказаться токсичной для многих живых организмов. При выдыхании аммиака, а также при питье его раствора в воде, аммиак быстро усваивается организмом. При растворении в крови аммиак создает щелочную среду и растворяет белки, нанося этим организму непоправимый вред. При попадании аммиака в пруды он может вызвать массовую гибель живых организмов. Действие таких нитрофицирующих бактерий, как *Nitrosomonas* и *Nitrobacter*, в течение длительного времени может перевести аммиак в нитриты и далее в нитраты. Условием микробиологического окисления является достаточное содержание растворенного кислорода в воде.

3.2.3. Устойчивые или трудноразрушаемые вещества

Технический прогресс в нашем столетии привел к получению и изготовлению ряда материалов, которые плохо поддаются разложению. Они попадают в окружающую среду частично при изготовлении, частично при транспортировке и, наконец, при использовании. Здесь они могут накапливаться в опасных концентрациях, оказывая вредные воздействия на природную среду. К этой категории относятся также нефть и нефтепродукты. Нефть в основном состоит из алифатических углеводородов, в некоторых случаях в

зависимости от ее происхождения, она может содержать алициклические и ароматические углеводороды. В небольших количествах в состав нефтей могут входить также кислородсодержащие соединения, как, например, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты.

Нефть может попадать в природную среду различными путями, например при бурении скважин на нефтяных месторождениях, при авариях танкеров или течи 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. При просачивании нефти в почву несмотря на свою большую вязкость она проникает в грунтовые воды, перемещается в направлении их движения и может распространяться на большие расстояния. 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 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 могут обладать токсическим действием.

Нефть, попавшая в природную среду, подвергается микробиологическому распаду, в котором участвуют различные виды бактерий, но этот распад протекает так медленно, что нефть в течение недель или даже месяцев находится на поверхности воды. За это время ее легколетучие компоненты испаряются, а оставшиеся подвергаются медленному окислению. В результате обоих процессов малолетучие компоненты объединяются в сгустки, которые с течением времени опускаются на дно. Об их дальнейшей судьбе в настоящее время нет достоверной информации. Пресса и телевидение достаточно подробно сообщали об опасности даже кратковременного воздействия нефти на птиц и рыб, а также о длительном загрязнении береговой полосы после аварий танкеров или буровых установок.

В отличие от загрязнений природы нефтью загрязнения фенолами происходят в значительно меньших размерах. 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. Простые фенолы в аэробных условиях под действием соответствующих бактерий полностью распадаются в течение 7 дней на 96-97% от исходного количества. В анаэробных условиях распад идет медленнее. Концентрации фенолов в европейских водах, как правило, не являются токсичными. Так, например, в Рурской области средняя концентрация фенолов составляет 0,25 мкг/л. Столь малые концентрации все же влияют на вкус воды и мяса рыбы. В сильно хлорированной воде образуются хлорфенолы, которые ухудшают вкус воды еще в большей степени, чем негалогенизированные фенолы. Нормативы, принятые для питьевой воды, устанавливают предельно допустимую концентрацию фенолов на уровне 0,5 мкг/л.

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

Наряду с упомянутыми фенолами, имеются галогенсодержащие соединения фенольного характера, которые при попадании в природную среду действуют не только как загрязняющие воду вещества, поэтому нуждаются в специальном рассмотрении (гл. 5).

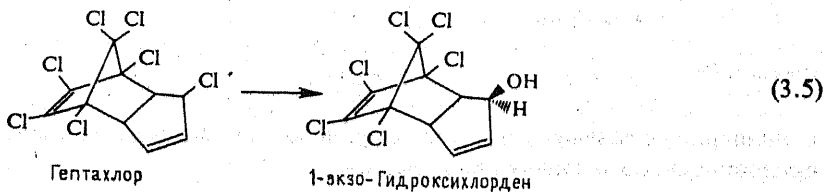
К долгоживущим вредным примесям в воде относится и так называемая лигнинсульфоновая кислота, собственно лигнингидросульфит, в котором концы пропановых цепей лигнина, как в эфирах, связаны с сульфитом. Этот продукт образуется при обработке древесины гидросульфитом кальция при повышенных температуре и давлении. В результате этой реакции высокомолекулярный лигнин переходит в растворимую в воде форму и таким образом 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, основную роль в этом процессе играют грибы, например *Sphaerotilus natans* и др. Вредное действие лигнинсульфоновой кислоты прежде всего сказывается в том, что

оно увеличивает вязкость воды, а также влияет на ее запах, цвет и вкус. Рыба также приобретает при этом неприятный вкус. Разрастание *Sphaerotilus natans* — гриба нитевидного строения — еще больше увеличивает вязкость сточных вод. Распад лигнинсульфоновой кислоты длится многие недели и, таким образом, сточные воды целлюлозной промышленности надо рассматривать как долговременный источник загрязнения. Сухую лигниную кислоту можно сжечь, но при этом образуется большое количество SO_2 , действие которого также надо устранять.

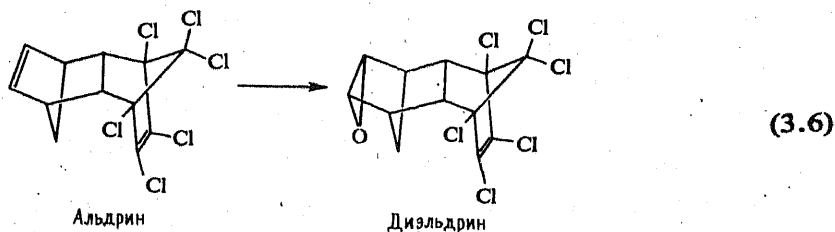
К числу продуктов, распад которых идет с трудом и длится более двух дней, относятся также хлорированные углеводороды, как, например, органические растворители с одним-двумя атомами углерода, полихлорированные бифенилы и хлорорганические пестициды. Хлоруглеводороды могут образоваться уже в самой воде, когда хлорированная вода входит в контакт с продуктами распада гумуса. Таким образом, в первую очередь образуется трихлорметан (CHCl_3). Наиболее распространенные углеводороды подробнее рассматриваются в гл. 5, когда будут разобраны представители наиболее трудно распадающихся продуктов.

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

Для водной среды характерны реакции гидролиза. Этот процесс особенно легко идет в случае эфиров фосфорной кислоты, а также таких эфиров тиофосфорной кислоты, как инсектициды ситокс, малатион, паратион и др. Гидролитическое расщепление этих соединений идет по эфирным связям с образованием фосфатов и тиофосфатов. Скорость гидролитического расщепления определяется скоростью поступления в воду обеззараживающих веществ. Гидролизуются могут не только эфиры, но также амиды и гидрокарбонаты, например карбарил. В случае гидролиза галогенсодержащих соединений эффект обеззараживания может быть выражен слабее, чем для эфиров. Ниже дан пример гидролиза соединения, содержащего семь атомов хлора:



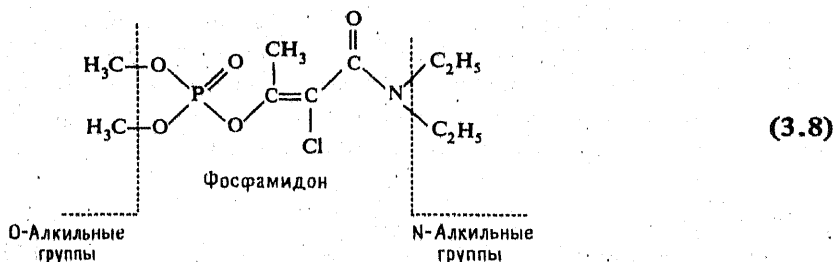
В окислительной среде возможны процессы с участием биохимических реакций или без них. Примером служит эпоксид, который показывает не только высокую химическую устойчивость, но как химический продукт часто может оказаться сильно токсичен. В качестве примера рассмотрено окисление альдрина в дieldрин:



Иногда, хотя и редко, для гидроксированных колец циклических соединений имеет место разрушение кольца. Подобному окислительному разрушению может подвергаться тиоэфир. К биологическим процессам относится O-дезалкилирование, осуществляющееся в случае паратиона и соединений сходного строения. Подобное дезалкилирование приводит к образованию продуктов распада с очень малой токсичностью для теплокровных существ.

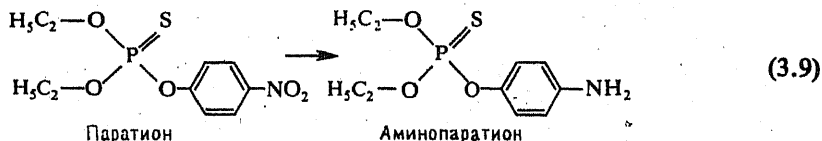


Аналогично протекает N-дезалкилирование, например, фосфамидона:

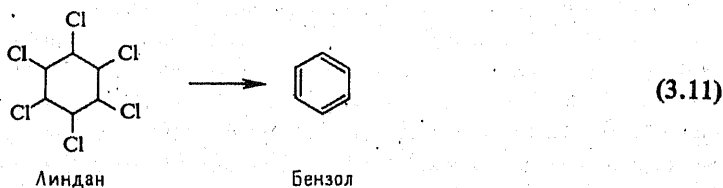
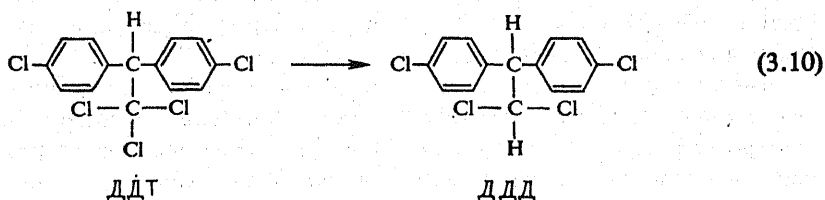


Кольца могут разомкнуться также под влиянием ферментов после предварительного гидроксирования.

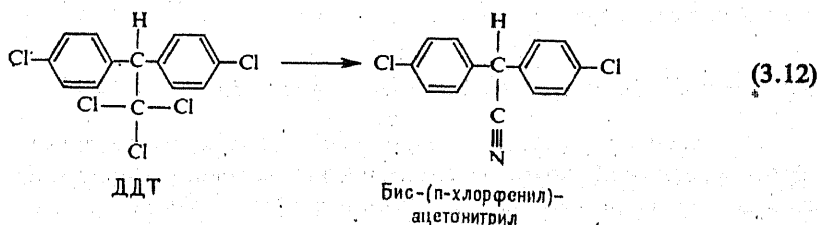
Совсем другие условия для протекания реакций создаются в илистых отложениях водоемов. Независимо от того, протекают реакции с участием биологических процессов или нет, они носят восстановительный характер. При этом нитрогруппы могут восстанавливаться до аминогрупп, как, например, в случае паратиона (уравнение 3.9).



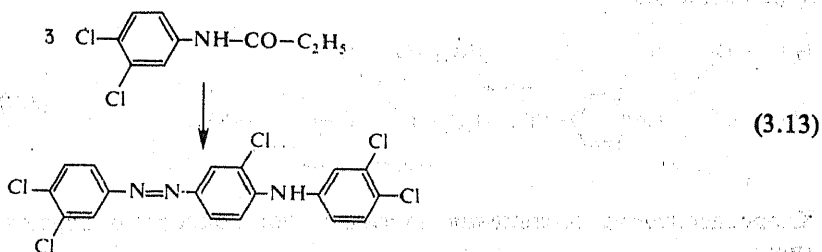
Хлорсодержащие соединения частично или полностью теряют хлор:



В морской воде, видимо, под действием биологических факторов, ДДТ переходит в бис-(п-хлорфенил)ацетонитрил:



Некоторые вещества сточных вод могут вступать во взаимодействие. Так, возможны реакции димеризации при достаточно высоких концентрациях различных фенолсодержащих соединений. Например, гербицид пропанил превращается в 3,3', 4'-трихлор-4-(3,4-дихлоранилин)азобензол:



Другие примеры реакций синтетических препаратов, так называемых ксенобиотиков, будут разобраны при рассмотрении загрязнения почв (гл. 4) и пищевых продуктов (гл. 6).

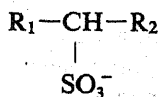
Липофильные вещества, даже при больших размерах их молекул, сравнительно легко проникают через клеточные мембраны и быстро усваиваются организмом. Эти соединения проходят через наружные покровы, а также жабры и прочие поглощающие ткани рыб и других обитателей вод. Внутри организма липофильные вещества накапливаются преимущественно в жировых тканях. Эти ткани содержат мало ферментов и отлагающиеся там вещества могут сохраняться в течение длительного времени. Поэтому рыбий жир рассматривают как хранилище липофильных веществ, он служит объектом изучения загрязнений воды, главным образом методом газовой хроматографии. Таким образом, при планомерном отлове рыбы в определенных участках реки и последующем химическом анализе рыбьего жира можно получить характерную картину распределения липофильных загрязнений в отдельных водных регионах. Анализ рыбьего жира является важным критерием для определения загрязненности воды при наличии достаточного количества местных рыб.

3.2.4. Роль поверхностно-активных веществ

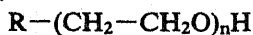
За последние пятьдесят лет появилась большая группа органических соединений, которые создали дополнительную проблему, связанную с загрязнением вод: это поверхностно-активные веще-

ства (ПАВ) или детергенты (тензиды). Эти вещества используют как моющие средства, понижающие поверхностное натяжение воды; их использование часто сопровождается пенообразованием. Возросшая потребность в ПАВ 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 ПАВ приводит к массовой гибели рыбы.

С химической точки зрения ПАВ представляют собой органические вещества с гидрофильными и гидрофобными участками совершенно различного химического строения. К наиболее распространенным ПАВ относятся алкилсульфоновые кислоты, у которых остаток серной кислоты образует гидрофильный участок:



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

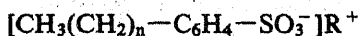


где R — остаток жирной кислоты или высшего спирта.

Алкиламмониевые соединения содержат в качестве полярного компонента положительно заряженную третичную аммониевую группу. Поэтому они носят название инверсионных мыл и проявляют бактерицидное действие.



Отрицательный опыт 1950-х г. заставил прибегнуть к использованию таких ПАВ, которые разрушаются под действием биологических факторов. К относительно легко разрушающимся относятся тензиды с неразветвленной цепью, как, например, детергенты неионного характера и алкилбензолсульфонаты:



которые кроме того обладают малой токсичностью для людей и рыб. Биотический распад цепей в молекулах осуществляется за счет β -окисления, т.е. отщепления остатков уксусной кислоты.

Если сейчас опасность отравления рыб и образования пены на поверхности водоемов значительно понизилась, то остался целый ряд других проблем. Незначительная концентрация ПАВ 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 тензиды, также может привести к активизации токсичных продуктов: в этом таится большая угроза для грунтовых вод. Ясно, что необходимо продолжать поиск таких тензидов биогенного происхождения, которые распадались бы быстро и по возможности полностью.

3.3. Неорганические остатки

С проблемой недостаточного распада отходов приходится сталкиваться в случае веществ не только органического, но и неорганического происхождения. В первую очередь это обнаруживается при загрязнении воды хлоридами, минеральными удобрениями, соединениями тяжелых металлов и кислотами. К тому же некоторые вещества, например тяжелые металлы, даже после их извлечения из первоначальных соединений сохраняют свою токсичность.

3.3.1. Ионы, поступающие из удобрений и солей, используемых для снелотаяния при уборке снега и льда

Для таяния льда, как правило, используют поваренную соль, которая в широком диапазоне концентраций нетоксична для большинства живых существ. Но благодаря высокому осмотическому давлению, проявляющемуся при концентрации солей, достигающей несколько сот мг на литр, может нарушаться нормальное функционирование осмотических систем в пресной воде. Только некоторые виды живых существ имеют такую подвижную систему осмотического регулирования, что они безболезненно переносят большие перепады осмотического давления, например могут перемещаться из морской воды в пресную, речную и обратно.

Обычно пресная вода содержит 2—10 мг хлоридов на литр. Морская вода содержит значительно больше солей. В Северном море содержание хлоридов составляет около 19000 мг/л. Некоторые реки в настоящее время так загрязнены солями, что это вызывает глубокие экологические изменения. К главным источникам загрязнений в этом случае относятся сточные воды соляных руд-

ников, а также потоки соленой воды на улицах и автострадах в зимнее время. В то время как воды соляных разработок постоянно сохраняют высокую концентрацию солей, зимние потоки на улицах и выбросы солей в водоемы носят сезонный характер.

В Средней Европе к числу рек с особенно большой загрязненностью хлоридами относится р. Верра (ФРГ); уже в середине 1970-х гг. средняя концентрация солей в ней составляла около 17000 мг/л. В подобных условиях гибнут все рыбы. Помимо р. Верра к сильно загрязненным хлоридами рекам относятся реки Везер, Рейн и Мозель.

Для хлоридов нет общепринятых норм для внутренних водоемов, допустимая засоленность зависит от общей загрязненности воды. Например, для р. Верра максимально допустимая концентрация хлоридов составляет 2500 мг/л, в то время как в более загрязненной р. Везер эта концентрация не должна превышать 2000 мг/л.

Содержание хлоридов в воде определяет и ее пригодность для питья. Для питьевой воды предельное значение составляет 200 мг/л. Вода с большим содержанием либо солонá, либо горька на вкус. Содержание хлоридов в воде также определяет возможность ее использования в сельском хозяйстве, в том числе для парников и оранжерей. В зависимости от вида растений предельная концентрация хлоридов составляет 50—300 мг/л.

Совсем иначе, чем хлориды, на воду действуют удобрения. Обычно хорошо растворимые в воде удобрения вымываются обильными дождями, попадая в грунтовые воды и поверхностные воды (водоемы). В наиболее распространенных удобрениях ионы K^+ и Ca^{2+} можно считать безвредными, так как их концентрации в природной воде (грунтовых водах и водах водоемов) не опасны для живых существ и не наносят ущерба природной среде.

Напротив, ионы NO_3^- , NH_4^+ , $H_2PO_4^-$ и HPO_4^{2-} способствуют зарастанию водоемов растительностью. Уже 10 мг фосфата на 1 м³ воды приводят к заметному росту растительности, вызывая разрастание планктона (рис. 3.3).

Наряду с удобрениями источником фосфатов служат и моющие средства. Нитраты и фосфаты попадают в воду также в результате микробиологического разрушения органических отходов.

При высоких значениях pH фосфаты выпадают в виде солей кальция и железа, что снижает эффект зарастания водоемов. При создании в воде анаэробной среды и росте содержания восстановителей в результате процессов брожения выпавший в осадок фосфат

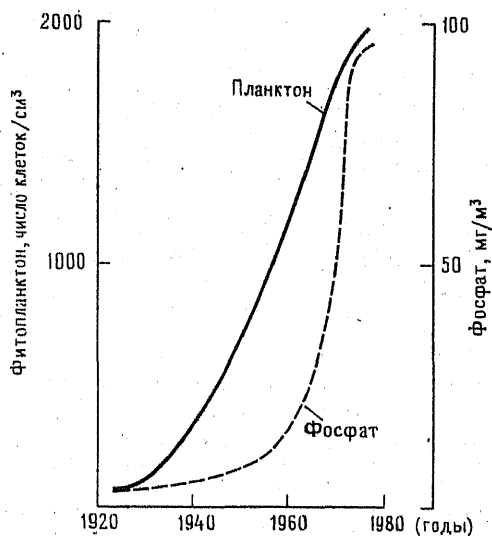


Рис. 3.3. Зависимость роста планктона от содержания фосфора в Боденском озере.

железа(III) восстанавливается до фосфата железа(II), после чего зарастание водоемов вновь усиливается.

Растворимые соединения азота не только способствуют зарастанию водоемов; попадая в питьевую воду, они могут оказывать токсическое действие на людей. Проникая вместе с пищей в слюну и тонкие кишки, нитраты микробиологически восстанавливаются до нитритов, в результате в крови образуется нитрозил-ионы:



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

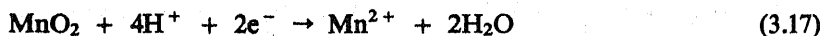


В результате возникают симптомы кислородной недостаточности, приводящей к цианозу (синюхе). При переходе 60-80% железа(II) гемоглобина в железо(III) наступает смерть. Особенно чувствителен к нитрозил-иону реагируют грудные младенцы в первые недели своей жизни. У них недостаточно проявляется деятельность гемоглибинредуктазы, восстанавливающей железо(III) в железо(II). У

железные металлы становятся растворимыми в воде либо в липидах (маслах и жирах), проникая затем в организм и включаясь в цикл питания.

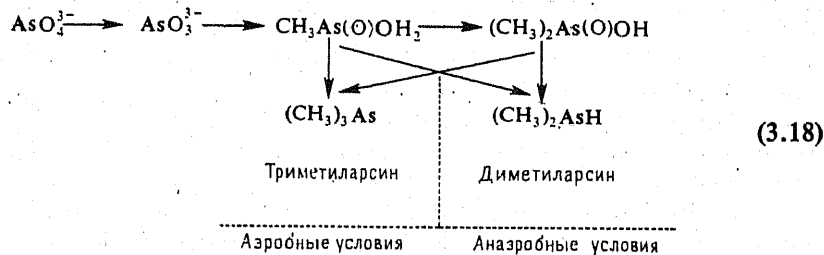
Для ртути и олова было обнаружено, что в морских анаэробных условиях, т.е. в отложениях отмерших водорослей, они, присоединяя водород, переходят в летучие соединения. Такого рода гидрирование может осуществляться и с другими тяжелыми металлами. Эти реакции показывают, что на отдельных участках моря, покрытых обильной растительностью, покров из водорослей не только угрожает морским обитателям, но и повышает «активность» тяжелых металлов, переводя их в форму летучих гидридов, в которой они покидают воду.

Марганец при окислении выпадает в виде нерастворимого MnO_2 , который в анаэробных условиях, вероятно с помощью микроорганизмов, переходит в растворимый в воде ион Mn^{2+} .



Хотя марганец и относится к числу жизненно необходимых элементов, однако лишь при следовых его концентрациях в организме он может участвовать в качестве переносчика в окислительно-восстановительных реакциях. При высоких концентрациях этот элемент токсичен.

Для некоторых тяжелых металлов установлена возможность микробиологического алкилирования, таким образом они могут включаться в цикл питания; метилирование характерно для мышьяка и ртути. У мышьяка наблюдается переход арсената в арсенит, а затем при метилировании в метилмышьяковую и диметилмышьяковистую кислоту. В аэробных условиях образуется триметиларсин, а анаэробных — диметиларсин.



В случае олова при участии микробов возможно метилирование соединений олова(IV) с образованием диметил- и триметил-

оловохлоридов. Металлическая ртуть может метилироваться в две стадии:



Как ионы метилртути, так и диметилртуть сорбируются организмом.

Еще не установлено, связано ли появление алкилсвинцовых соединений в организмах с микробиологическими процессами; его причиной может быть и тетраэтил свинец, содержащийся в этилированном бензине, который используется в качестве автомобильного топлива.

Совсем другой путь для попадания в цепь питания обнаружен у кадмия и некоторых других тяжелых металлов. Кадмий может замещать цинк в цинксодержащих ферментах (гидроксилазах). После этого фермент становится неактивным, а организмы, в которые попал кадмий, могут служить пищей для других организмов, таким образом Cd внедряется в общую цепь питания.

Экологическое значение тяжелых металлов или других устойчивых токсинов в цепи питания можно продемонстрировать на примере ртути — первого металла, для которого было обнаружено биоконцентрирование.

В 1953 г. в Японии у 121 жителя побережья в бухте Минамата было обнаружено заболевание, сопровождавшееся ломотой в суставах, нарушением слуха и зрения. Это заболевание, вошедшее в литературу под названием «болезнь Минамата», закончилось смертью для почти трети больных. Интенсивное расследование позволило установить, что на ацетиленовом производстве ртутные отходы сбрасывались в реку, впадающую в бухту Минамата. Ртуть, о чем первоначально и не подозревали, микробиологическим путем превращалась в метилртуть (см. уравнение 3.19), которая через планктон, моллюсков и рыб в конце концов попадала на стол и в пищу. В этом цикле ртуть постепенно концентрировалась и в конце цепи, дойдя до человека, достигла токсичной концентрации (рис. 3.4). Такого рода кумуляция возможна только тогда, когда токсин поступает в организм быстрее, чем выводится из организма (рис. 3.5).

Вообще подобные вещества представляют особую опасность для организма вследствие их устойчивости и липофильности (взаимодействию с жирами), обуславливающими большой период полувыведения, т.е. время, в течение которого выделяется или разрушается половина усвоенного организмом вещества. Биологиче-

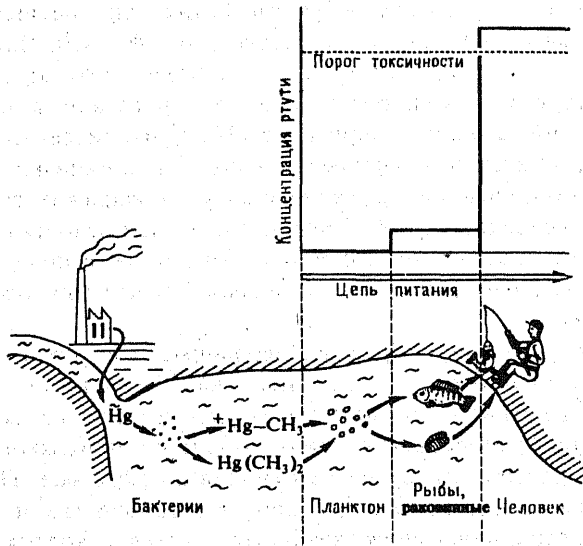


Рис. 3.4. Микробиологический метаболизм ртути в воде и ее накопление в цепи питания [5].

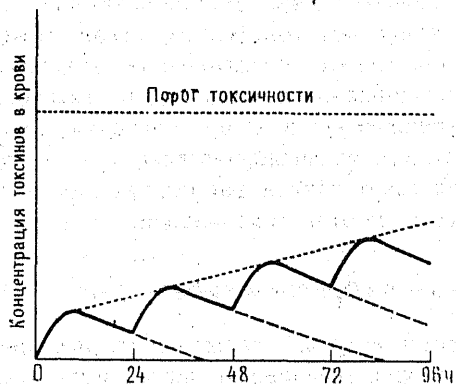


Рис. 3.5. Схема кумуляции токсинов в организме при суточном потреблении и при биологическом периоде полувыведения 24 ч.

ский период полувыведения ртути велик, он составляет для большинства тканей организма человека 70—80 дней. Для кадмия период полувыведения составляет более 10 лет, поэтому даже следам кадмия, если они систематически попадают в организм, надо уделять самое серьезное внимание. Не приходится удивляться вредным последствиям внедрения кадмия в организм: соответствующая болезнь носит название итаи-итаи, выражается в болезненном скручивании костей, анемии и почечной недостаточности. Токсичность тяжелых металлов связана с образованием хелатов и сульфидов с биологически активными веществами, особенно с ферментами.

Несмотря на единообразные первичные условия протекания биохимических процессов, различные тяжелые металлы оказывают разное действие на организм, вызывая те или иные симптомы заболеваний, что в первую очередь связано с различиями в характере распределения отдельных металлов в организме. При этом избирательно повреждаются различные органы и ткани. Так, например, кадмий преимущественно отлагается в костях, метилртуть — в клетках центральной нервной системы, хром(VI) блокирует многие ферменты печени. Наряду с этими предпочтительными органами воздействия присутствие тяжелых металлов можно установить и во многих других тканях.

У растений устойчивость к действию тяжелых металлов выше, чем у людей и животных. В растениях тяжелые металлы могут отлагаться в клеточных стенках (целлюлоза) или в клеточных вакуолях с образованием хелатов. В этих случаях тяжелые металлы становятся физиологически неактивными. Поэтому необходимо обращать особое внимание на содержание тяжелых металлов в растениях, употребляемых в пищу. Растения могут нормально развиваться благодаря их специфическому механизму обеззараживания и даже при таких концентрациях тяжелых металлов, которые для человека являются токсичными.

3.3.3. Кислотные выбросы и гибель рыб

Внутренние водные пути, а также некоторые районы Северного моря и Атлантики в течение многих лет испытывают действие антропогенных кислотных выбросов. Важным компонентом этих загрязнений являются так называемые «слабые» кислоты, под которыми подразумевают очень разбавленные кислоты, получающиеся из отходов производств органических соединений и титано-

вого производства (получение титана или диоксида титана из руды, содержащей ильменит FeTiO_3). Кислый раствор, образующийся при получении TiO_2 , содержит около 2% серной кислоты, загрязненной сульфатом железа, а также рядом тяжелых металлов. Сброс таких кислотных вод в море был прекращен только в 1989 г., во всяком случае на территории ФРГ. Сброс разбавленных кислот приводит к кислотному отравлению рыб и планктона и к возможности попадания токсинов в цепи питания (разд. 3.4).

Для внутренних водоемов наибольшую опасность представляют кислотные дожди (разд. 2.2.5.5). К тому же известную роль могут сыграть кислоты почв, особенно, если в водоемы попадают воды из почв, содержащих сырой гумус. Заметные изменения pH отмечаются в водах, поступающих от основных (магматических) пород кислотного характера. В то время как в среднеевропейских странах образование кислотных осадков идет главным образом за счет выбросов SO_2 , в США в этом процессе главную роль играют азотистая и азотная кислоты, которые образуются при выбросах NO_x .

В реках и озерах Южной Норвегии уже в 1970-х гг. была отмечена массовая гибель пресноводных рыб, так как значение pH в водоемах снизилось с 6 до 4,7. Критическое положение создавалось в весенний период, когда с тальми водами в реки и озера хлынули после накопления и концентрирования кислых выбросов потоки кислых вод.

Подобные явления имели место и в Шварцвальде. И не только в Шварцвальде, но и во многих водоемах в горных районах. В небольших озерах Арберзее (pH 4,29) и Рахельзее (pH 3,5—4,0) в горах Баварский Лес практически не стало рыбы. Воды горной местности Фихтель (вблизи Чешского Леса) потеряли значительную часть форели, а в реках южных склонов Хунсрюка популяция этой рыбы исчезла почти полностью.

На закисленные воды болезненно реагируют раковинные моллюски. Если значение pH падает ниже 5,2, то Ca^{2+} -обмен у них настолько нарушается, что им грозит гибель. При этих значениях pH раковины медленно разрушаются. Несмотря на несколько большую сопротивляемость, рыбы также страдают при понижении pH. Для последних предельное значение pH составляет 5—4,5 в зависимости от вида рыбы. Так, например, речная форель оказалась довольно устойчивой к действию кислот, в то время как карп попал в разряд высокочувствительных пород. Водоросли и другие

представители планктона гибнут при тех же значениях рН, что и рыбы. У рыб и планктона, как и раковинных, при низких значениях рН в первую очередь нарушается Ca^{2+} -обмен. Это отражается как на росте костей животных, так и на свойствах икры. У водорослей нарушение обмена веществ в первую очередь сказывается на образовании оболочек клеток, их делении, а также на протекании процесса фотосинтеза. Для рыб в условиях вблизи нижней границы критической области рН ионный обмен определяет состояние жабер. Содержание NaCl в крови уменьшается, при этом понижается и осмотическое давление. При значении рН меньше 4,5 из силикатов выщелачиваются ионы Al^{3+} , которые вызывают некрозы (разрушение) тканей организма рыб и их гибель.

3.4. Методы очистки

Даже эти краткие сообщения о загрязнении воды свидетельствуют о том, что состояние вод, особенно в высокоразвитых странах, приняло угрожающий характер. Лучший вариант поддержания вод в чистом состоянии заключается в предотвращении их последующего загрязнения. Это должно быть предметом постоянного внимания, а ближайшая задача заключается в очистке загрязненных вод и доведения их до состояния, позволяющего служить жизненным пространством для водных обитателей, источником питьевой воды и воды для полива сельскохозяйственных культур. Ниже разобраны основные методы очистки воды.

3.4.1. Биологические методы очистки воды

Для понимания этих методов полезно сделать исторический обзор. Уже в древности фекальные сточные воды вносились на поля. Мелко размельченные частицы в фекальных водах просачивались в почву, где под действием микроорганизмов шел аэробный процесс разрушения органических соединений. Оставшиеся при этом минеральные включения служили удобрением для сельскохозяйственных культур. Эта форма очистки сточных вод кое-где практиковалась и до нашего времени. Недостатки метода заключаются в распространении неприятного запаха и накоплении в почве плохо разрушаемых остатков, что отрицательно сказывается на ее воздухопроницаемости. Кроме того, с фекалиями могут распространяться различные возбудители болезней и паразиты, откладывающие яйца. Поэтому в настоящее время обработка полей фе-

калиями должна производиться для злаков не позже, чем за неделю до жатвы, для картофеля — до начала цветения, для овощей — до начала вегетационного периода. Широко практикуемое дождевание препятствует заливанию почвы, так как лучшее обеспечение фекальных вод кислородом при дождевании ускоряет биологический распад органических соединений. Но при этом сохраняются недостатки метода — неприятный запах и опасность распространения возбудителей болезней. Как полив фекальными водами, так и дождевание не должны применяться в настоящее время в тех местах, где имеются водоемы с чистой водой, так как существует опасность загрязнения грунтовых вод.

Только с середины XIX в. приступили к очистке сточных вод, особенно в городах, используя в качестве отстойников пруды или озера с большой поверхностью. Органические вещества перерабатываются микроорганизмами при участии растворенного в воде кислорода. Микроорганизмы размножаются чрезвычайно быстро, способствуя коагуляции с образованием больших хлопьев, которые оседают в стоячей воде, захватывая и другие составные части фекальных вод. Собравшийся на дне ил подвергается медленному процессу гниения (анаэробное разложение), при этом выделяются ядовитые газы; в конце XIX в. на основании этих процессов были сконструированы так называемые отстойные установки Эмшера (см. рис. 3.6). Они представляют собой два цилиндра с коническими днищами, оседающий ил переходит из внутреннего цилиндра во внешний и собирается на дне. Образующиеся газы разложения могут быть уловлены и использованы как топливо.

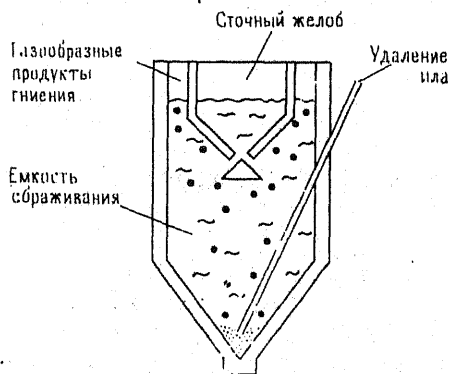


Рис. 3.6. Схема отстойника.

С ростом объемов сточных вод в этом столетии выявилась недостаточность скорости разложения нечистот, с которой этот процесс осуществлялся в существовавших очистительных установках. В установках Эмшера сточные воды находились в течение многих дней, а ил даже в течение двух месяцев, пока не завершалась очистка. Выявилась необходимость усовершенствования метода за счет увеличения скорости очищаемых вод.

Подобные биологические очистительные установки почти повсеместно распространены в наше время, для них характерно интенсивное пропускание воздуха через очищаемые сточные воды.

В биологических очистительных установках сначала проводят предварительную механическую очистку. Для этого сточные воды пропускают через сито, где отделяют грубые составные части. Затем воды с малой скоростью пропускают через одну или несколько ловушек, в которых оседает увлеченный водой песок. Если нужно, то бензин и масла отделяют в бензо- и маслоочистителях (рис. 3.7).

Последняя стадия очистки — биологическая. Через воду интенсивно пропускают воздух, сама вода смешивается с биологически активным илом, богатым микроорганизмами, чтобы возможно быстрее достичь биологического разложения органических составных частей. Достаточного обеспечения воды кислородом можно добиться различными методами (рис. 3.8). При всех методах вода должна находиться в непрерывном движении, чтобы было оптимальное распределение микроорганизмов между добавленным илом и обогащенной кислородом водой. Этим достигается по возможности равномерное разложение органической части отходов.

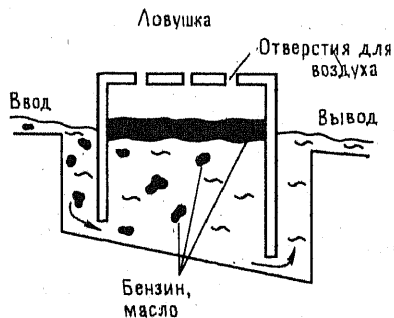


Рис. 3.7. Принципиальная схема отделения бензина и масел.

Наиболее распространенный метод продувания воздуха основан на том, что последний подается под давлением и барботируется через воду. Метод погруженных барабанов состоит в том, что большие барабаны, загруженные внутри колониями бактерий (микробиологической массой), примерно на половину погружают в воду и вращают со скоростью 0,5—0,8 об./мин. В методе капельного орошения (а) установку заполняют щебнем или галькой и впрыскивают сточные воды. На поверхности камней, заселенной колониями бактерий, происходит биологическое разложение нечистот, содержащихся в сточных водах. Если возможно расположить камни таким образом, чтобы получился каскад водопадов, то вода при падении будет непрерывно обогащаться кислородом. На поверхности уступов будет протекать микробиологическое разложение нечистот и осаждение ила. Малогабаритная установка,

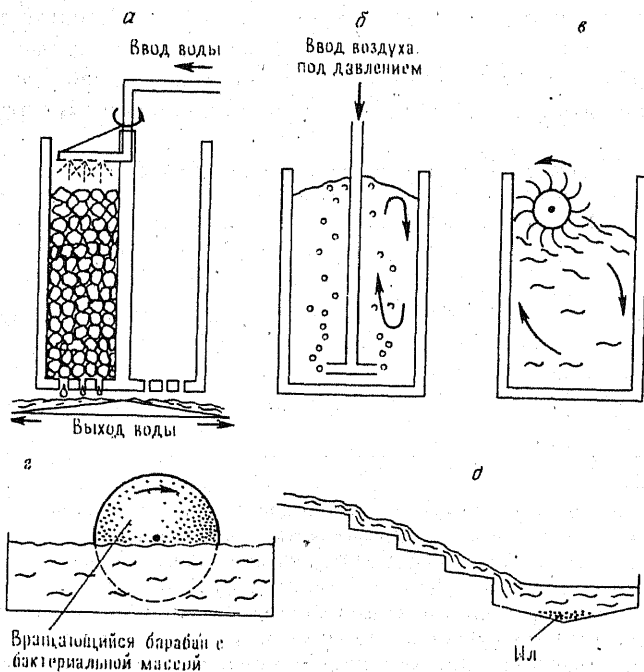


Рис. 3.8. Принципиальные схемы некоторых установок по биологической очистке воды. а — проточный метод капельного орошения; б — установка с барботированием воздуха; в — установка с перемещиванием для воздушного обогащения; г — установка с перемещением бактериальной массы; д — каскад отстойников.

основанная на окислении (для небольших хозяйств), представляет собой овальную траншею, где вода непрерывно перемешивается с помощью валцов или щеток при одновременной подаче воздуха в воду.

После насыщения воздухом и микробиологического разложения органической части воду оставляют в отстойнике. Здесь оседают хлопья, образованные трудно распадающимися веществами и колониями бактерий. Такие образования могут плавать на поверхности, если они содержат пузырьки газа. Как осевший, так и плавающий ил постоянно убирают. Ил частично переходит к новым порциям сточных вод, остальной ил обрабатывают таким образом, чтобы уничтожить патогенные бактерии и яйца паразитов и предотвратить дальнейшее гниение.

После биологической очистки показатель БПК сточных вод сокращается по крайней мере на 90%, в крайнем случае величина БПК составляет еще 25 мг кислорода на 1 л воды. Качество воды должно соответствовать принятым нормам (по крайней мере, α -мезосапробности, но лучше β -мезосапробности)*. Если этого не удалось достичь при однократном пропуске через очиститель-

Таблица 3.4. Скорость разложения органических веществ в воде с понижением до 90% при различных условиях [3]

Среда	Время распада, ч
Море	480
Пруд	240
Река	240
Окислительная траншея	12
«Оздоровительный» бассейн	2
Оросительная установка	1

* Ниже приведены действующие в Российской Федерации нормативы показателей качества очистки сточных вод [Сельскохозяйственный энциклопедический словарь. — М.: Советская Энциклопедия, 1989]: количество растворенного кислорода после смешения не менее 4 мг/л; биохимическая потребность в кислороде (БПК) не более 3—6 мг/л; содержание взвешенных частиц не более 0,25—0,75 мг/л; минеральный состав не более 1000 мг/л, в том числе хлоридов 350, сульфатов 500 мг/л; рН 6,5—8,5; содержание токсических веществ менее, чем концентрации, опасные для здоровья человека и животных. Отсутствие возбудителей болезней. Возможность присутствия патогенных микроорганизмов оценивается величиной Количества (наименьшее количество воды, в которой проявляются бактерии группы кишечной палочки, БГКП) или Количества (число особей БГКП, обнаруженных в 1 л воды). — Прим. ред.

ную установку, то воду пропускают второй раз или используют другие биологические методы. При сравнении с другими методами очистки воды от загрязнений (табл. 3.4) видно преимущество во времени биологических очистительных установок. При этом сравнении предусматривается понижение БПК₅ на 90%.

Биологически очищенные воды либо поступают в отстойники, либо направляются в рыбообразовные пруды, в которых происходит дальнейшая очистка, состоящая прежде всего в том, что растения усваивают выделенные минеральные вещества и в спокойной воде на дно оседают отмершие микроорганизмы. В покрытой ряской воде допускается интенсивное рыбоводство (табл. 3.2), если отсутствуют токсичные вещества.

Ил, образующийся при каждой биологической очистке, может подвергаться различным методам дальнейшей переработки. Раньше его помещали на осушительные грядки, где он терял воду и превращался в крошку. Этот субстрат, как и необработанный жидкий ил после очистки воды, используется для улучшения качества почвы в виноградарстве и садоводстве. Однако от такого применения, несмотря на положительные качества ила, рекомендуют воздерживаться, так как выяснено, что полученный ил содержит не только тяжелые металлы, но и следы диоксинов. Происхождение диоксинов в бытовом иле неясно. Возможно, многие используемые в быту химикаты содержат следы этих веществ, которые благодаря своей устойчивости сохранились и накопились в иле после очистки воды. Наконец, ил часто содержит остатки тензидов, которые растворяют в воде ядовитые вещества из почвы и вместе с ними проникают в грунтовые воды. Таким образом, длительное использование ила очистных сооружений приведет к заражению как почвы, так и воды. Поэтому рекомендуется сжигать ил после предварительного высушивания. Необходимо все же отметить, что действие на окружающую среду газов, образующихся при сжигании ила, изучено недостаточно, и, таким образом, метод сжигания нельзя считать лучшим решением вопроса.

Другая возможность дальнейшего использования ила заключается в сбраживании таких медленно разлагающихся органических соединений, как целлюлоза, хемицеллюлоза и другие макромолекулы в специальных башнях без доступа воздуха. Получающийся при гниении биогаз содержит около 60—70% метана, который после удаления аммиака и сероводорода может быть использован для отопления и выработки электроэнергии. Сбраживающие микроорганизмы чувствительны к действию тяжелых металлов, поэ-

тому в данном методе следует применять ил только с небольшим содержанием последних.

Вода, прошедшая биологическую очистку, содержит наряду с остатками органических веществ нитраты и фосфаты, которые частично выделяются при биологическом распаде органических соединений. Эти продукты необходимо удалять, так как они активизируют разрастание растительности в очистных сооружениях. Поэтому методы удаления фосфатов и нитратов будут рассматриваться в следующем разделе, как и способы очистки промышленных сточных вод от веществ, не разрушенных биологическими методами.

3.4.2. Специальные методы очистки сточных вод

Нитраты можно перевести в свободный азот под действием денитрифицирующих бактерий. В установках с применением биологической очистки часть азота, первоначально находившегося в органических соединениях, отделяется в виде NH_4^+ , таким образом, вода на выходе из очистителя должна быть хорошо насыщена воздухом, чтобы с помощью нитрифицирующих бактерий перевести NH_4^+ в NO_3^- . В заключение должны быть созданы строго анаэробные условия для превращения с помощью денитрифицирующих бактерий нитратов в элементный азот (уравнение 2.22).

Для небольших очистных установок предложен экономичный метод, при котором очистные емкости располагают таким образом, что аэробная зона чередуется с анаэробной. Это позволяет чередовать нитрификацию и денитрификацию.

При удалении фосфатов нужно учитывать как полифосфаты из моющих средств, так и ортофосфаты, которые выделяются из органических соединений при микробиологической очистке. Длительный метод очистки, но дающий очень чистый фосфат, осуществляется с помощью бактерий: при строго аэробных условиях они потребляют избыток фосфата, который накапливается в клетках в неорганической форме; микроорганизмы затем отделяют центрифугированием и переносят в анаэробные условия, где фосфаты вновь осаждаются в очень чистой форме.

Весьма практичными оказались методы осаждения с использованием FeCl_3 , FeSO_4 , $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Однако соли алюминия из-за возможности появления в воде токсичного иона алюминия лучше заменять солями железа и кальция:



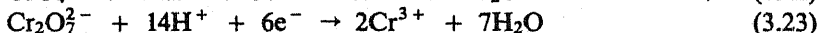
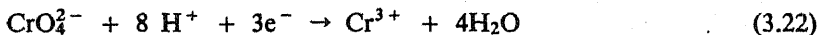
При установлении рН среды больше 5 с помощью известкового молока при избытке солей железа образуется гелеобразный осадок гидроксида железа(III). Этот объемистый гель адсорбирует FePO_4 , а также находящиеся в растворе полифосфаты и таким образом содействуют выделению из сточных вод фосфатов различного вида. Фосфаты выпадают также с известковым молоком при $\text{pH} > 7$ в виде хлопьевидного осадка, по составу близкого к апатитам*.



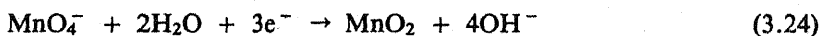
который также адсорбирует полифосфаты. При осаждении апатита кристаллизация и рост кристаллов протекают значительно медленнее, чем при осаждении фосфата железа, поэтому в емкость для осаждения вносят затравку для ускорения всего процесса.

Процессы осаждения часто используют при очистке производственных вод, например, для отделения тяжелых металлов. При этом необходимо соблюдать следующие условия: продукты реакции при рН сточных вод должны быть практически нерастворимы, осаждение при обычной температуре должно происходить достаточно быстро, избыток реагента-осадителя не должен вызывать загрязнения окружающей среды и, наконец, сам метод должен быть достаточно экономичным. Применение известкового молока в качестве осадителя вполне оправданно, так как при рН около 7 образуются труднорастворимые гидроксиды.

Для отделения некоторых металлов применяют специфические методы. Например, хроматы переводят в ионы Cr^{3+} с помощью такого восстановителя, как бисульфит, при этом выпадает серозеленый осадок $\text{Cr}(\text{OH})_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$:



Перманганат-ион в слабощелочном растворе в присутствии кислорода воздуха дает осадок MnO_2

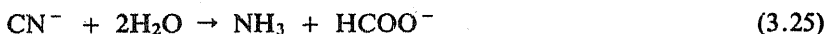


Остающиеся в сточных водах вещества — белки, высокомолекулярные детергенты или молекулы других веществ — не всегда

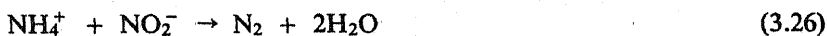
* Природный апатит обычно соответствует формуле $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{R}_2$, где R = Cl или F. — Прим. ред.

достаточно быстро выпадают в осадок. Отрицательные заряды коллоидных форм препятствуют объединению частиц лиофильных веществ в большие агрегаты и они остаются в сточных водах в суспендированном состоянии — образуются стабильные коллоидные системы. Дестабилизация таких систем может быть вызвана просто изменением pH среды, однако это может причинить ущерб как микроорганизмам в сточных водах, так и живым существам в водоемах, в которые спускают сточные воды. Поэтому значения pH следует поддерживать в пределах 6 — 8,5. Все же, чтобы добиться желаемой дестабилизации суспензий, добавляют коагулянты, которые могут нейтрализовать заряды на коллоидных частицах. В качестве коагулянтов можно использовать такие электролиты, как CaCl_2 , AlCl_3 и органические полимеры, несущие заряд противоположного знака, нейтрализующий поверхностный заряд на коллоидных частицах. Другая возможность состоит в добавлении ионов Fe^{3+} , которые при определенном значении pH сточных вод образуют положительно заряженные полимерные гели, последние нейтрализуют и адсорбируют коллоидные частицы. Теоретически можно использовать и ионы Al^{3+} , но ввиду токсичности последних предпочтительнее использовать ионы Fe^{3+} .

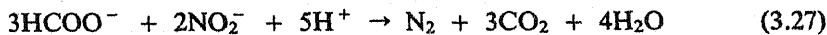
Из множества различных загрязнений в производственных водах следует особое внимание уделять цианидам. При нагревании до 170—230 °C и $\text{pH} \geq 8$ цианиды превращаются в аммиак и формиат-ион:



pH понижается до значений < 6 , а образовавшийся при этом NH_4^+ -ион реагирует при температуре выше 150 °C с нитрит-ионом и получается азот:



При тех же реакционных условиях формиат-ион, взаимодействуя с нитрит-ионом, образует N_2 и CO_2 :



В этом методе в качестве конечного продукта выделяются неядовитые газы. При оптимальных реакционных условиях цианид распадается на 99,9%.

Целый ряд вредных веществ сточных вод до сих пор не удается удалить полностью. Но даже если не удастся полная детоксикация, по крайней мере стараются извлечь как можно больше высо-

котоксичных веществ. Основную массу фенолов удаляют экстракцией: уже при первой обработке фенолы из сточных вод извлекают бензолом, во второй емкости к бензольной вытяжке добавляют NaOH и извлекают фенол в виде фенолята натрия, после чего бензол можно вновь пустить в работу. Чаще для извлечения токсичных веществ из воды применяют адсорбционные методы. В качестве универсального адсорбента прежде всего используют активированный уголь и синтетические ионообменники. При отсутствии подходящих поглотителей сточную воду можно фильтровать через слой глины. В качестве адсорбента используют и торф, но при этом в воду переходят гуминовые кислоты, которые придают ей неприятный запах, цвет и могут реагировать с растворенным в воде хлором (например, добавляемым для дезинфекции).

3.4.3. Очистка питьевой воды

Использование торфа в качестве фильтра особенно нежелательно при получении питьевой воды, так как при хлорировании воды образуются различные хлорпроизводные гуминовых кислот, причем некоторые из них обладают мутагенными свойствами. Следы гуминовых кислот всегда обнаруживаются в грунтовых водах; таким образом, при хлорировании питьевой воды всегда надо учитывать возможность образования токсичных хлорпроизводных. Пока отсутствуют данные для выработки действующих норм, определяющих допустимые концентрации таких продуктов галогенирования. Если при получении питьевой воды используют фильтрование, то фильтры должны быть изготовлены из активированного угля, чтобы полностью отделить все остатки пестицидов, фенолов и тяжелых металлов.

При оценке качества питьевой воды в соответствии с принятыми правилами (табл. 3.5) предусмотрено снижение содержания нитратов в различных источниках ее добычи. Нитриты и нитраты оказывают влияние на образование метгемоглобина в крови человека (уравнения 3.14 и 3.15), при этом образуется комплекс $\text{HbFe}^{3+}\text{OH}^-$. Нитраты особенно опасны для грудных детей, поэтому необходимо следить, чтобы при изготовлении заменителей грудного молока вода не содержала нитратов. С таким же вниманием надо следить за овощами, чтобы дети не получали растительную пищу с повышенным содержанием нитратов, так как бактериальная флора в кишечнике у детей обладает особенно высокой восстановительной способностью к переводу нитратов в нитриты.

Таблица 3.5. Нормы качества питьевой воды на 1980 г., которые легли в основу законодательства многих стран Западной Европы (в том числе ФРГ) [27]

Параметры	Реальные данные, мг/л	ПДК, мг/л
Хлориды	25	
Сульфаты	25	250
Кальций	100	
Магний	30	50
Натрий	20	175
Калий	10	12
Алюминий	0,05	0,2
Нитраты	25	50
Нитриты		0,1
Аммоний	0,05	0,5
Бор	1	
Железо	0,05	0,2
Марганец	0,02	0,05
Медь	0,1	
Цинк		0,1
Хлорорганические вещества (без пестицидов)	0,001	0,025
pH	6,8-8,5	
Электропроводность	400 мкСм/см	

При сильной загрязненности питьевой воды нитратами самым простым выходом было бы разбавление ее до допустимых концентраций более чистой водой, т.е. с малым содержанием нитратов, но это одновременно ухудшило бы качество более чистой воды. Нитраты можно извлекать путем обратного осмоса. Для этого проводят диализ воды через мембрану, которая не пропускает нитрат-ионов. Используют также ионный обмен на синтетических смолах. В настоящее время работают над созданием реакторов, в которых устранение нитратов происходило бы с помощью микроорганизмов (разд. 3.4.1): В отличие от обработки сточных вод, в случае очистки питьевой воды обращают особое внимание на то, чтобы после очистки вода содержала как можно меньше микроорганизмов. Поэтому для денитрификации используют иммобилизованные микроорганизмы (например, *Paracoccus denitrificans*). При этом они вводятся главным образом в бусинки альгината кальция. Альгинат получают из коричневых водорослей с помощью полиурбиновых кислот, которые очень трудно разлагаются. Бактерии, фиксированные альгинатом, не приносят вреда человеку в отличие

от свободно суспендированных в воде. Наряду с нитратами таким путем устраняются также нитриты.

На заключительной стадии воду для очистки пропускают обычно через песчаные фильтры, а также используют осаждение объемных гелей аналогично описанной очистке сточных вод.

Одна из полностью решенных проблем при заготовке питьевой воды состоит в гигиенизации, т.е. в устранении любых патогенных для человека микроорганизмов. С этой целью питьевую воду подвергают хлорированию или озонированию.

При хлорировании очищаемую питьевую воду насыщают газообразным хлором или обрабатывают веществами, выделяющими свободный хлор, как, например, гипохлорит, хлорная известь или диоксид хлора. Перед хлорированием органические вещества, как уже упоминалось, следует по-возможности удалить, а хлорирование проводить непосредственно перед поступлением воды в водопроводную сеть (даже если ранее хлор уже добавляли) для ее очистки. Самое надежное дезинфицирующее действие достигается в том случае, если вода сначала подвергается действию больших количеств хлора, а затем это количество понижается, так как слишком большие количества хлора в питьевой воде могут представлять известную опасность для человека. С другой стороны, некоторое количество хлора должно оставаться в воде, чтобы воспрепятствовать появлению микроорганизмов в трубах водопровода.

Озонирование воды проводится с той же целью, что и хлорирование, — для обеззараживания от болезнетворных микроорганизмов, но оно имеет некоторое преимущество, прежде всего в том, что при озонировании гибнут вирусы. Кроме того, озон не придает неприятного вкуса воде. Под влиянием сильного окислительного воздействия в воде разрушаются многие органические соединения, и, таким образом, озонирование включается в общий процесс очистки воды. Продукты разрушения органических веществ озонированием могут быть удалены фильтрацией перед поступлением воды в городскую водопроводную систему. Для полного обеззараживания воды приходится использовать столь большие количества озона, что его избыток под конец приходится удалять активированным углем. Нежелательные побочные эффекты озонирования воды заключаются, в частности, в том, что азотсодержащие органические соединения при озонировании высвобождают нитраты, и в том, что могут образоваться токсичные продукты окисления.

В тех случаях, когда гигиенические качества сырой воды позволяют использовать ее как питьевую, возможно отказаться как от хлорирования, так и от озонирования. К сожалению, такие возможности стали крайне редки. Применение хлорирования или озонирования к безупречной в гигиеническом отношении воде представляется меньшим злом, чем использование этой воды в качестве питьевой, так как последняя может стать источником массовых заболеваний.

4. Загрязнение почвы

В то время как загрязнение воздуха и воды можно заметить или обнаружить, загрязнения почвы могут оставаться скрытыми в течение длительного времени. Как правило, люди не входят с почвой в такой тесный контакт, как с воздухом и водой; почва непрозрачна, в большинстве случаев обладает значительным буферным действием, что позволяет загрязнениям оставаться незамеченными в течение длительного времени. В дальнейшем в основном будут рассматриваться инородные загрязнения почвы, когда почва претерпевает и структурные изменения. Перед рассмотрением видов загрязнений почвы даются краткие сведения о ее строении.

4.1. Строение и состав почв

Почвой называют рыхлые наслоения сложного состава на твердой оболочке литосферы Земли. Почва содержит как минеральные, так и органические вещества. В результате физических и химических процессов выветривания твердых пород образуются осколки камней различной величины; далее минеральные остатки могут разрыхляться водой, льдом, ветром и участвовать в формировании почвы. Органическая часть почвы состоит из остатков растений, животных и микроорганизмов. Органические материалы подвергаются микробиологическим процессам, измельчаются и поедаются обитающими в земле живыми организмами. Из переработанных таким образом органических материалов создается гумус. Как неорганические, так и органические материалы образуют частицы различной величины, между которыми образуются пустоты, обеспечивающие пористость почвы. Частично эти по-

ры заполняются воздухом, частично водой. Воздух и вода почвы служат жизненной основой для корней растений и различных организмов, обитающих в почве. С течением времени гумусный слой перемешивается с расположенными ниже слоями почвы. Этому перемешиванию в первую очередь способствует деятельность дождевых червей, а также корней больших деревьев и растений. Значительно интенсивнее гумус и минеральные части почвы перемешиваются в результате деятельности людей при перепахивании земли полей и садов.

Почва обладает некоторыми свойствами, которых лишены воздушная и водная среды. Частицы почвы образуют «мелкоячеистый фильтр», который весьма эффективно задерживает твердые взвеси из вод, просачивающихся в почву. В то же время поры почвы служат копилкой питательных веществ. Всю систему «цементируют» частицы глины и гумуса, которые адсорбируют целый ряд веществ. Таким образом, почвы в течение ряда лет или десятилетий могут удерживать вредные вещества, не давая последним возможности перейти в грунтовые воды. По исчерпанию адсорбционной емкости наступает проскок — внешне неожиданное загрязнение грунтовых вод даже без поступления вредных веществ. В заключение следует отметить, что почвы обладают значительной способностью к регенерации. Многие обитатели почвы служат источником ферментов, в присутствии которых вредные вещества расщепляются быстрее, чем в воде или на воздухе.

Фильтруемость и накопление примесей в почвах, а также способность почв к регенерации определяют их буферную способность по отношению к антропогенным воздействиям. При снижении способности почвы к обеззараживанию вредных веществ последние могут интенсивнее распространяться в окружающей среде, чем в случае «здоровой» почвы. Поэтому необходимо особенно считаться с возможностью истощения почвы.

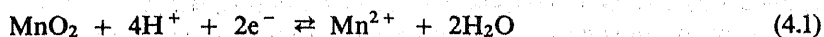
4.2. Уплотнение почвы

С уплотнением почвы возникают условия для новой формы ее химического загрязнения. Обработка земли тяжелыми машинами, уличный транспорт и строительство приводят к уплотнению больших участков окультуренных земель, что приводит к забиванию пор земли. В результате уменьшается влагоемкость и снабжение почвы кислородом. В уплотненной почве происходят процессы

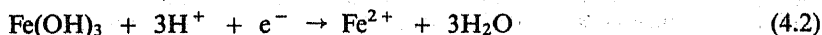
восстановления, особенно если остатки кислорода вытесняются при увлажнении или под действием других газов почвы. С потерей кислорода происходят реакции восстановления в следующем порядке: NO_3^- , Mn(IV) , Mn(III) , Fe(III) , SO_4^{2-} , CO_2 и, наконец, H^+ .

Восстановление ионов NO_3^- протекает так, как это было описано выше (уравнение 2.22). Поскольку продукты реакции (N_2O и N_2) улетучиваются из почвы, то растения ощущают большой недостаток азота. Исследования в Визенбодене показали, что эти потери составляют от 11 до 40% усвояемых растениями азотных удобрений. На залитых водой рисовых чеках эти потери еще больше.

Марганец обычно встречается в почве в виде пиролюзита (MnO_2). При восстановлении он переходит в растворимый в воде ион Mn^{2+} , т.е. в усвояемую растениями форму:



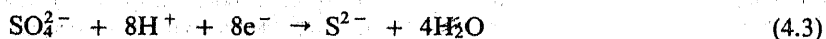
Хотя марганец и принадлежит к числу накапливающихся в почве элементов, ион Mn^{2+} встречается в воде только в малых концентрациях, ниже промилле. В высоких концентрациях он токсичен. Органические комплексы марганца также неустойчивы и легко отдают Mn^{2+} . Сходная ситуация и с соединениями железа. При обычных значениях pH почвы железо накапливается в виде Fe(OH)_3 . При малом содержании кислорода понижается окислительно-восстановительный потенциал почвы, что способствует восстановлению Fe(III) в Fe(II) :



Таким образом, железо переходит в форму, усвояемую растениями. Поскольку при анаэробных условиях возможность усвоения железа слишком сильно возрастает, то увеличивается и его токсичность — явление особенно характерное для заболоченных рисовых чеков.

Железо, марганец и ряд других металлов после восстановления обладают повышенной подвижностью в почве. Поэтому в восстановительных условиях эти элементы легче вымываются из почвы, которая в результате обедняется этими металлами.

При анаэробных условиях помимо денитрификации может происходить микробиологическое восстановление серы до сульфидной формы:



Сера, первоначально находившаяся в почве в виде сульфата, в

этом процессе восстановления может оставаться в почве, образуя с тяжелыми металлами плохо растворимые сульфиды и надолго закрепляясь на одном месте.

Приведенные примеры показывают, что восстановительные процессы в значительной степени могут отразиться на плодородии почвы.

4.3. Изменения почвы в зависимости от способов ее обработки

Химические изменения почвы могут происходить не только в результате ненадлежащего ухода за ней, как, например, создание восстановительных условий из-за уплотнения или ее чрезмерного увлажнения, они могут возникнуть и при использовании различных способов ее обработки. Так, например, при ведении интенсивного хозяйства изменяется поступление воздуха в почву.

В тех случаях, когда почва чрезмерно уплотнена, ежегодное перепахивание приводит к ее разрыхлению. В результате происходит интенсивное перемешивание почвы и обогащение ее воздухом. При этом отсутствуют участки с неравномерным распределением кислорода, как в неразработанном гумусном слое. Перемешивание и обогащение воздухом позволяют весь гумус вовлечь в процесс превращений. Количественные данные об увеличении выделения CO_2 в атмосферу, связанном с этими процессами, пока отсутствуют.

С интенсификацией сельского хозяйства связано и сокращение площади лесов по всей планете. Для обеспечения пищей все возрастающего населения Земли высвобождаются большие площади под сельское хозяйство за счет вырубки лесов. Вырубка лесов, однако, влечет за собой и усиление эрозии почвы, выражающееся в переносе поверхностных слоев, часто богатых гумусом, с одного места на другое и в обнажении нижележащих слоев. При этом вследствие окисления минералов атмосферным кислородом высвобождаются некоторые металлы. Размеры подобных процессов можно оценить пока лишь приблизительно. Считают, что за последние десятилетия количество подверженных эрозии почв почти утроилось по сравнению с прошлым веком.

Растения, которые выращиваются в виде монокультур, изменяют минеральный состав почв, так как потребляют одни и те же вещества почвы. В этих случаях необходимо пополнение этих веществ с помощью удобрений. (В результате часто происходит загрязнение грунтовых вод, так как минеральные вещества вымыва-

ются из почвы раньше, чем успевают усваиваться растениями.) Например, сахарная свекла уносит из почвы необычайно большие количества азота (300 кг/га), калия (400 кг/га) и магния (45 кг/га). Все чаще выращиваемая из-за высокой урожайности кукуруза потребляет из почвы большие количества фосфатов (70 кг/га в пересчете на фосфор); кукуруза отрицательно влияет на почву также из-за слишком большой высоты и загущенности посадок (на 1 м² приходится 8—10 растений), скорость их роста сначала невелика и за это время процессы эрозии успевают пройти более интенсивно, чем в случае других растений.

Иной тип воздействия на почву проявляется при выращивании посадок хвойных деревьев. Слой подстилки под этими деревьями распадается не полностью, так как продукты первичного разложения пагубно действуют на гумифицирующие микроорганизмы или тормозят их деятельность, что и приводит к неполному разложению остатков. Подстилка из иголок хвои стерильна (под ней даже трава не растет!); разложение идет медленнее и по другому пути — образуются фульвокислоты — растворимые в щелочах, но не разлагаемые кислотами органические вещества почвы, имеющие большое число карбоксильных групп. Например, они на 30% могут состоять из частично разрушенных углеводов, которые связывают в комплексы ионы металлов и растворяют оксиды железа. Такой гумус носит название сырого. В его создании особую роль играют ногохвостки, клещи и грибы.

Избыток кислых компонентов и способность связывать ионы металлов приводят к тому, что при отложениях такого гумуса почва с течением времени отбеливается, так как растворы сырого гумуса уносят комплексно связанные металлы, — образуется подзолистая почва. Таким образом, возникают бедные питательными веществами кислые почвы, которые либо совсем не могут быть использованы для культур особо требовательных к качеству почвы, либо используются ограниченно, как в лесном хозяйстве, так и в земледелии. Хвойные монокультуры, которые выращивались в первой половине этого столетия в Центральной Европе с целью возможно более быстрого получения стройматериалов, превратили некогда плодородные земли в земли пониженного качества. В известной степени процессы образования подзолов относятся к антропогенному закислению почв.

4.4. Антропогенные загрязнения

4.4.1. Кислотные загрязнения и их химические последствия для почвы

Наряду с закислением почв в результате образования сырого гумуса 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 питания 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. 4.1). Поэтому, даже если pH почвы остается постоянным, плодородие почвы падает. Продолжающееся закисление почвы можно определить, например, по понижению концентрации ионов Fe^{2+} и Mg^{2+} .

В ходе закисления не все почвы одинаково выделяют токсичные ионы Al^{3+} , так как не все почвы содержат одинаковое количество

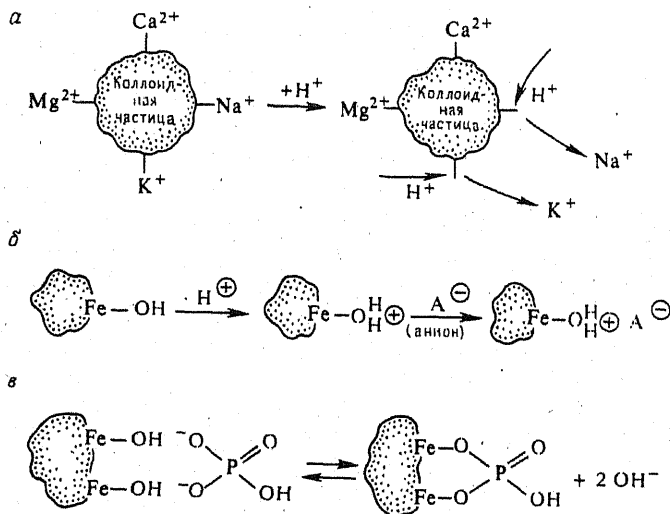


Рис. 4.1. Ионный обмен на коллоидных частицах почвы. *a* — катионы, адсорбированные на коллоидных частицах почвы, вытесняются избытком ионов H^+ ; *b* — анионы раствора адсорбируются на содержащих железо коллоидных частицах почвы; *в* — связывание фосфат-ионов железосодержащими коллоидными частицами почвы.

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 так же, как это происходит в незрелых гумусовых почвах. К подобным организмам относятся, в частности, грибы *Mykorrhiza*, которые способствуют усвоению минеральных веществ корнями растений. Ощутимым результатом разрушения микроорганизмов в почве является нарушение ее нормального дыхания. Низкие значения рН способствуют присоединению анионов к железосодержащим коллоидным частицам в почве (рис. 4.1), так как протоны сообщают комплексам положительный заряд. У фосфатов возможен обмен их кислотных остатков с ОН-группами на поверхности коллоидных частиц, при этом фосфатные остатки связываются и дальнейшее усвоение фосфора растениями становится невозможным.

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. Опыт показал, что кислотные осадки с рН 3,3 снизили образование стручков бобовых растений на 7%.

4.4.2. Влияние тяжелых металлов на развитие растений

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

В общем, опасность загрязнения тяжелыми металлами из воздуха существует в равной степени для любых почв. В отдельных случаях удалось получить данные о накоплении того или иного металла, особенно при наличии предварительных сведений о поступлении тяжелых металлов в почву и выводе их из нее.

У свинца четко выражена тенденция к накоплению в почве, так как его ионы малоподвижны даже при низких значениях рН. Для различных видов почв скорость вымывания свинца колебалась от

4 г до 30 г на гектар в год. В то же время за несколько лет измерений количество внесенного свинца составляло 40—532 г/га в год. При сравнении отложений свинца в лесном гумусе с расположенным ниже слоем минеральной почвы (измерения в Золлинге) соотношение оказалось равным 5 : 1. В почвах, богатых фосфатами, свинец может отлагаться в виде малорастворимых фосфатов свинца $[\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2, \text{Pb}_4\text{O}(\text{PO}_4)_2, \text{Pb}_3(\text{PO}_4)_3\text{OH}]$, в известняковых почвах — в виде карбоната (PbCO_3), при условиях, благоприятствующих восстановлению, — в виде PbS из PbSO_4 .

После постепенно проводимой с 1985 года замены моторного топлива, содержащего тетраэтилсвинец (ТЭС), топливом без свинца поступление последнего в почву резко снизилось, таким образом, в будущем этот источник загрязнений в значительной степени будет ликвидирован. Большие загрязнения почвы свинцом можно обнаружить вблизи предприятий, где возможны выбросы этого элемента в атмосферу, а также вблизи установок по сжиганию отходов, где отсутствует достаточная очистка отходящих газов. Растения более устойчивы по отношению к свинцу, чем люди и животные, поэтому необходимо тщательно следить за содержанием свинца в продуктах питания растительного происхождения и в фураже. Так, например, в одной из областей, сильно загрязненных свинцом, содержание его в сене составляло 6700 мг на кг сухого вещества. У животных на пастбищах первые признаки отравления наблюдаются при суточной дозе около 50 мг Pb на кг сухого сена. Для людей предельно допустимая концентрация (ПДК), например, при употреблении салата составляет 7,5 мг Pb на кг листьев.

В отличие от свинца кадмий попадает в почву в значительно меньших количествах: по измерениям в ФРГ в пределах 2—35 г на гектар в год. Кадмий заносится в почву из воздуха либо вместе с продуктами сгорания, либо с фосфорсодержащими удобрениями, в последнем случае содержание кадмия зависит от месторождения исходного фосфата. В некоторых случаях источником загрязнения могут быть предприятия, связанные с переработкой кадмия. В кислых почвах с значением pH ниже 6 ионы кадмия весьма подвижны и накопления элемента не наблюдается. Однако встречаются почвы, где происходит аккумуляция кадмия, как, например, в Шварцвальде. При значениях pH выше 6 кадмий отлагается вместе с гидроксидами железа, марганца и алюминия, при этом происходит потеря протонов группами OH . Такой процесс при понижении pH становится обратимым, и кадмий, а также другие тяжелые ме-

таллы могут необратимо медленно диффундировать в кристаллическую решетку оксидов и глин.

Соединения кадмия с гуминовыми кислотами значительно менее устойчивы, чем аналогичные соединения свинца. Соответственно накопление кадмия в гумусе протекает в значительно меньшей степени, чем накопление свинца.

В качестве специфичного соединения кадмия в почве можно назвать сульфид кадмия, который образуется из сульфатов при благоприятных условиях восстановления. Карбонат кадмия образуется только при значениях рН больше 8, таким образом предпосылки для его существования крайне незначительны.

Подвижность ионов меди еще выше, чем подвижность ионов кадмия. Это создает более благоприятные условия для усвоения меди растениями. Благодаря своей высокой подвижности медь легче вымывается из почвы, чем свинец. Растворимость соединений меди в почве заметно увеличивается при значениях рН менее 5. Хотя медь в следовых концентрациях считается необходимой для жизнедеятельности, у растений токсические эффекты проявляются при содержании 20 мг на кг сухого вещества.

Известно альгицидное действие ионов меди. Медь оказывает токсическое действие и на микроорганизмы, при этом достаточна концентрация около 0,1 мг/л. Подвижность ионов меди в гумусном слое ниже, чем в расположенном ниже минеральном слое. По различным соображениям загрязнение почвы медью можно рассматривать как критическое.

К сравнительно подвижным элементам в почве также относят цинк. Цинк принадлежит к числу распространенных в технике и быту металлов, поэтому ежегодное внесение его в почву очень велико, в ФРГ оно составляет 100—2700 г на гектар. Особенно загрязнена почва вблизи цинкоперерабатывающих предприятий.

Растворимость цинка в почве начинает увеличиваться при значениях рН менее 6. При более высоких значениях рН и в присутствии фосфатов усвояемость цинка растениями значительно понижается. Для сохранения цинка в почве важнейшую роль играют процессы адсорбции и десорбции, определяемые значением рН, в глинах и различных оксидах. В лесных гумусовых почвах цинк не накапливается; напротив, он быстро вымывается благодаря постоянному естественному поддержанию кислой среды.

Для растений токсический эффект создается при содержании около 200 мг цинка на кг сухого материала. Организм человека достаточно устойчив по отношению к цинку и опасность отравле-

ния при использовании сельскохозяйственных продуктов, содержащих цинк, невелика. Тем не менее загрязнение почвы цинком представляет серьезную экологическую проблему, так как при этом страдают многие виды растений. При значениях pH более 6 происходит накопление цинка в почве в больших количествах благодаря взаимодействию с глинами.

Приведенные примеры дают представление о поведении тяжелых металлов в почве, об их особенностях, а также о решающей роли состава почвы и ее pH при удержании и передвижении элементов в почве.

4.4.3. Пестициды в почве

Сразу же после появления и внедрения органических средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями (пестицидов) последние стали попадать в почву. Это было отмечено еще в начале 1940-х гг., когда первый синтетический инсектицид ДДТ был с успехом применен для уничтожения малярийного комара (анофелеса). В первое время проникновению пестицидов в почву не придавалось значения, однако позднее стали разрабатываться методы обнаружения распада пестицидов и их адсорбцию в почвах Средней Европы. При изучении распада этих веществ прежде всего оценивают уменьшение концентрации исходного вещества и скорость его распада как время, необходимое для полного исчезновения пестицида. Необходимо изучать также дальнейшее поведение продуктов распада в почве и их токсичность. Подлежит изучению и адсорбция пестицидов в почве, для чего часто используют метод средних проб двух образцов почв и осадков. Пестициды накапливаются в почве в результате диффузии в кристаллические решетки минералов (глин), при отложении их в гумусах и при их проникновении в полости частиц гумуса. Исследования по выяснению превращений пестицидов в почвах и их взаимодействия с другими веществами, за исключением отдельных случаев, систематически не проводились.

Прежде всего исходили из того, что несмотря на несовершенство методов исследования, необходимо найти надежную защиту против накопления слишком большого количества пестицидов в почве и возможности их вымывания в грунтовые воды. При этом многократно сообщалось об обнаружении следов пестицидов в грунтовых водах и водохранилищах, и вряд ли возможно предпо-

ложить, что эти загрязнения связаны только с попаданием пестицидов из воздуха.

Трудность установления длительности пребывания пестицидов в почве усугубляется еще и тем, что наряду с известными путями проникновения пестицидов в почву имеются и такие источники, как дожди и туманы, которые мало изучены и плохо поддаются контролю. В США, например, в 1 л дождевой воды было обнаружено 11 различных пестицидов в концентрациях порядка микрограммов. При этом кратковременные дожди несут больше загрязнений, чем длительные, а концентрация некоторых пестицидов в дождевой воде оказывается больше, чем в свое время для ДДТ. В тумане концентрация пестицидов превосходит в 50—3000 раз концентрацию их в газовой фазе. Особенно интенсивно извлечение пестицидов из туманов протекает над лесами, после чего устойчивые пестициды длительное время нарушают экологическую систему лесов и прилегающих пространств.

О поведении большинства пестицидов в почвах существуют только общие предположения, как это видно, например, из табл. 4.1. В отдельных случаях имеются и более полные сведения. Так, например, известно, что хлорсодержащие соединения, осо-

Таблица 4.1. Поведение отдельных пестицидов в почве. Приведенные данные по устойчивости относятся к распаду 75—100% первоначального количества. Критерием распада принята потеря биологической активности [28]

Пестицид	Химическая природа	Форма при обычном pH почвы	Адсорбция		Устойчивость	Подвижность
			Глина	Гумус		
Дикват 2,4-Д	Дипиридил	Катион	Сильная	Средняя	1—12 нед	Низкая
	Феноксисукусная кислота	Анион	Отсутствует	Сильная	1—12 нед	Очень высокая
Атразин	S-Триазин	Катион	Сильная	Сильная	12—25 нед	Высокая
Диурон	Фенилмочевина	Нейтральная	Слабая	Сильная	0,5—2 года	Средняя
ДДТ	Хлоруглеводород	Нейтральная	Сильная	Сильная	Более 2 лет	Низкая
Линдан	Хлоруглеводород	Нейтральная	Низкая	Сильная	Более 2 лет	Низкая
Паратлон	Сложный эфир фосфорной кислоты	Нейтральная	От низкой до средней		1—12 нед	Низкая
Манеб	Дитиокарбамат	Нейтральная			1—12 нед	Низкая

бенно в анаэробных условиях, отщепляют атомы хлора при замещении их группами ОН. При этом биологическая активность вещества значительно снижается. В аэробных условиях хлорсодержащие углеводороды обладают исключительной устойчивостью. В анаэробных условиях группы NO_2 восстанавливаются до NH_2 . Легко гидролизуются сложные эфиры фосфорной кислоты и метилкарбаматы.

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 мес; карбаматы, сложные эфиры фосфорной кислоты — от 2 до 12 нед.

При определении пестицидов в почве возникают трудности, связанные с возможностью их взаимодействия с органическими компонентами почвы, особенно сложно определение ароматических аминов и фенолов, которые могут ковалентно связываться с гумином. Таким образом, пестициды могут сохраняться до разрушения самих гуминовых веществ. Биологическая активность пестицида при этом может вновь восстановиться.

4.4.4. Загрязнение почвы при использовании ила очистных сооружений

Одним из источников загрязнения почвы является внесение в нее в качестве удобрения ила очистных сооружений и компоста после переработки отходов. Использование ила и компоста в качестве удобрений основано на содержании в них питательных веществ для растений; большое количество органических компонентов в активном иле делает его ценным средством для облагораживания почв, служащих заменой гумуса. Однако использованию как ила, так и компоста в сельском хозяйстве препятствует большое содержание в них вредных веществ, постепенное накопление которых при постоянном внесении удобрений приводит к загрязнению почвы. К числу этих веществ относятся в первую очередь тяжелые металлы, и в ФРГ приняты особые инструкции, регулирующие порядок внесения ила на поля и устанавливающие допустимое содержание в нем тяжелых металлов.

Опасность загрязнения плодородных земель заставляет использовать ил и компосты главным образом для цветочводства и под-

кормки декоративных растений. Однако это полностью не решает вопроса, так как хотя при этом и будет устранена опасность попадания тяжелых металлов в продукты питания человека, но сохранится угроза как загрязнения грунтовых вод, так и существованию различных обитателей почвы. Поэтому в настоящее время предпочитают сжигать ил и отходы. Однако при этом, в свою очередь, можно столкнуться с выделением диоксинов, а при недостаточном контроле — и следов тяжелых металлов в продуктах сгорания. Если все же несмотря на перечисленные осложнения ил вносится в почву, то надо следить за тем, чтобы значение рН было выше 6, чтобы как можно больше сократить подвижность ионов металлов в почве.

Наряду с тяжелыми металлами ил может содержать полихлорированные бифенилы (см. гл. 5) в концентрациях до 100 мг на кг сухой массы и полициклические ароматические углеводороды (см. гл. 5) в концентрациях до 350 мг на кг сухой массы. В обоих случаях речь идет о соединениях, которые исключительно медленно распадаются в почве и могут в ней накапливаться при постоянном внесении ила. Наконец, ил может содержать бораты, входящие в состав моющих и косметических средств. В небольших концентрациях бор полезен растениям, однако его повышенное содержание приводит к хлорозам (обесцвечиванию листьев) и некрозам (отмиранию сегментов листьев). Токсическая предельная концентрация для трав, например, составляет $270\text{--}570 \text{ млн}^{-1}$ по отношению к сухой массе.

4.4.5. Влияние водно-солевого режима на почвы

В умеренном климате засоление почвы может происходить по различным причинам. Одной из причин является полив сельскохозяйственных культур слишком соленой водой. Для защиты растений содержание солей в воде определяют с помощью измерения электропроводности. При этом допустимый предел обычно составляет $0,75 \text{ мСм/см}$, это приблизительно соответствует содержанию солей $0,05\%$ (рис. 3.1 и 3.2). Если почва нуждается во внесении калия, то в качестве удобрения используют не KCl , а K_2SO_4 , так как при достаточном количестве извести в почве образуется малорастворимый гипс (сульфат кальция), в результате анион удобрения мало повлияет на осмотическое давление раствора в почве.

Засоленность вод, а следовательно, и засоленность почвы свя-

зана с временем года, особенно вблизи проезжих дорог. Для таяния льда на дорогах используют поваренную соль, а при попадании соленого раствора высокой концентрации в почву структура последней значительно изменяется. Ионы Na^+ адсорбируются коллоидными частицами почвы в тех случаях, когда они полностью замещены катионами и имеются вакантные места, т.е. в тех случаях, когда почве не хватает питательных веществ. Затем ионы Na^+ приобретают гидратную оболочку, при этом ионный радиус увеличивается от 0,1 до 0,24 нм. В этих случаях коллоидные частицы почвы набухают и часто лопаются; с течением времени число частиц с диаметром меньше 5 мкм растет, что приводит к уменьшению воздухопроницаемости и влагоемкости почвы.

Весной при повышении температуры почвы корни растений вновь становятся полностью активными, при этом они отдают ионы H^+ в процессе обмена с катионами почвы. Если коллоидные частицы почвы замещены в основном ионами Na^+ , то они особенно склонны вступать в процесс обмена. Освободившиеся ионы Na^+ при диссоциации воды в почве создают щелочную реакцию и нередко pH достигает значения 7—9. В результате в осадок выпадают многие вещества, необходимые растениям. Чтобы снизить этот эффект, наряду с уменьшением количества соли, используемой для посыпки дорог, целесообразно использовать удобрения, содержащие ионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , чтобы коллоидные частицы присоединяли катионы, с трудом вступающие в обмен. При этих условиях, если в почву и будет поступать соленая вода с ионами Na^+ , то последние вскоре будут вымываться снеговой и дождевой водой.

4.5. Почва как составная часть ландшафта и жизненного пространства

Химические и биохимические изменения почв и их значение для растений, обитателей почвы, а также и для человека не должны рассматриваться изолированно или на протяжении исторически коротких отрезков времени. Длительный процесс взаимобмена между почвой, воздухом и водами приводит к установлению определенного климатического режима.

В настоящее время создается положение, когда во многих местностях кислотные осадки вымывают из почвы вещества, необходимые растениям. Сохранение плодородия почвы, а не потеря его за короткое время между прочим связано и с антропогенным вме-

шательством, в результате которого почва получает известное количество минеральных веществ. Если в будущем антропогенные выбросы будут резко сокращены, чтобы прекратить поступление тяжелых металлов и других загрязнений, то почва будет лишена поступления и многих веществ, необходимых растениям.

Естественное закисление почвы в результате преимущественного роста монокультур, формирующих сырой гумус, приводило к необратимому обеднению почвы питательными веществами и ее истощению. Примером является северогерманская равнина, образовавшаяся на месте смешанных лесов с почвой, богатой питательными веществами.

Почва принимает участие в формировании местных климатических условий. Ликвидация растительного покрова способствует ее высыханию, как это произошло, например, на юге пустыни Сахара; в дальнейшем верхний слой выдувается ветром и процесс высыхания продолжается. Такой же эффект наблюдается при прекращении естественного пополнения водоемов. Наглядным примером является судьба Аральского моря, когда воды главных рек, впадавших в это море, были пущены на орошение, что нарушило нормальное поступление воды. В том же регионе идет высыхание почв вокруг все-сокращающегося в размерах Аральского моря; при этом увеличивается и концентрация солей в воде. Ветры переносят пыль и соль в соседние плодородные местности, обрекая их на бесплодие.

Плодородие сельскохозяйственных земель тесно связано с их орошением. Так, например, Фурбергские поля, северо-восточнее Ганновера, первоначально в основном использовались как пастбища. После снижения уровня грунтовых вод почти на 6 м в результате забора воды на бытовые нужды Ганновера верхний слой почв настолько подсох, что поля пришлось использовать под земледелие. В дальнейшем забор воды сократился, что привело к переувлажнению верхних слоев почвы и снижению урожая.

В очень сухих районах подъем уровня грунтовых вод может привести к засаливанию верхних слоев почвы, так как вода может подниматься по капиллярам до поверхности земли и испаряться. При этом все растворенные в воде соли выпадают в осадок, образуя как бы корку в верхних слоях почвы.

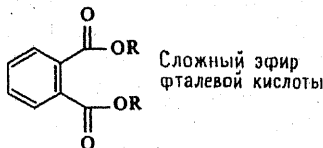
Приведенные примеры показывают, что химические, биологические и физические изменения почв тесно связаны с другими частями окружающего нас мира, с которыми почва находится в постоянном взаимодействии. Химические изменения почвы затраги-

вают не только несколько кубометров поверхностного слоя, они простираются гораздо дальше, оказывая косвенное влияние на всю окружающую природную среду.

5. Вещества, распространенные повсеместно, и их влияние на всю природу

Целый ряд веществ антропогенного происхождения обладают такой подвижностью, что проникают почти повсюду. К таким веществам относятся фталаты, хлорсодержащие углеводороды, полихлорированные бифенилы (ПХБ), полициклические ароматические углеводороды, диоксины, пентахлорфенол, а также представитель тяжелых металлов — кадмий.

Сложные эфиры фталевой кислоты используют как смягчители при производстве пластмасс, в первую очередь поливинилхлорида. Кроме того, их используют при изготовлении растворителей, смазок, производстве бумаги, в парфюмерии, при изготовлении пестицидов, лаков и красок.



При получении фталатов используют спирты с числом углеродных атомов в цепи от одного до одиннадцати. В пластмассах эти эфиры могут составлять до 40% (масс). Фталаты находят в почве, воде и воздухе; считают, что источником распространения фталатов в окружающей среде служат потери их в производстве, а кроме того, со временем они диффундируют из пластмасс, хотя их растворимость в воде и летучесть незначительны. Возможно также улетучивание фталатов при сжигании пластмасс. Поблизости от мест сжигания отходов содержание фталатов в воздухе достигает 700 нг/м³. В промышленных районах концентрация фталатов в воздухе составляет 0,13 нг/л, в сельской местности только 0,036 нг/л. В воде содержание фталатов меняется от 0,13

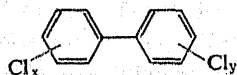
0,13 до 1300 млрд⁻¹ в зависимости от расстояния до места их попадания в воду. В почве фталаты могут накапливаться на органических материалах и их концентрация может достигать 100 млн⁻¹. Такая способность фталатов приводит к тому, что их накопление в водохранилищах в основном идет в донных осадках, а в сточных водах — в иле. Фталаты могут встречаться и в продуктах питания с искусственной упаковкой (концентрация на уровне миллионных долей).

При попадании фталатов в человеческий организм происходит только незначительное их всасывание пищеварительным трактом. Фталаты также могут действовать на кожу и слизистые оболочки, слегка их раздражая. Токсическое действие этих соединений на организм недостаточно изучено, однако имеются предположения, что наиболее распространенный диоктилфталат (ди(2-этил-гексил)фталат) оказывает на животных канцерогенное действие; этот фталат составляет около 80% всех используемых фталатов. Максимально допустимая эмиссионная концентрация (МЭК) для всей группы фталатов была первоначально установлена равной 10 мг/м³. После возникновения подозрения в канцерогенном действии фталатов рекомендовано свести их содержание в продуктах питания до минимума.

Фталаты могут быть разрушены с помощью ферментов. При бактериальном разрушении первоначально образуется свободная фталевая кислота, которая после гидроксирования декарбоксилируется с последующим размыканием кольца. Наконец, образуются сукцинат и СО₂ или пируват и СО₂ — вещества, которые завершают естественный распад глюкозы. Биологический распад продолжается в течение дней, а иногда недель.

Для растений вредное действие фталатов установлено с определенностью. Особенно часто при действии фталатов наблюдаются хлорозы, при которых блекнет зеленая окраска листьев.

По имеющимся данным вредное воздействие на природную среду в значительно большей степени проявляется у полихлорированных бифенилов (ПХБ), что связано со значительно большей устойчивостью представителей этого класса синтетических соединений, чем фталатов. На открытом воздухе период полураспада может составлять от 10 до 100 лет, т.е. значительно больше, чем



Полихлорированные
бифенилы

для ДДТ. Эти чрезвычайно устойчивые вещества находят применение в холодильных установках, как пластификаторы в пластмассах, а также как жидкие теплоносители и в качестве компонента технических масел.

Хотя эти вещества малорастворимы в воде и имеют высокую температуру кипения, они встречаются почти повсеместно и могут быть обнаружены в воздухе, воде и почве. Они разрушаются с большим трудом и их использование в ФРГ ограничено только технически замкнутыми системами.

Микроорганизмы, как и организмы более высокого порядка, чрезвычайно медленно метаболизируют полихлорированные бифенилы. Формы с меньшим содержанием хлора (около 30%) менее устойчивы и легче выводятся из организма, чем высокогалогенированные (>60% Cl) соединения. Высокая липофильность всего класса соединений обуславливает их исключительно большое время жизни.

Исследования в Женевском озере позволили установить такую последовательность распределения полихлорированных бифенилов в пересчете на сухую массу: осадки $0,02 \text{ млн}^{-1}$ → водные растения $0,04—0,07 \text{ млн}^{-1}$ → планктон $0,39 \text{ млн}^{-1}$ → моллюски $0,6 \text{ млн}^{-1}$ → рыбы $3,2—4 \text{ млн}^{-1}$ → яйца птиц, питающихся рыбой 56 млн^{-1} . В то же время концентрация веществ в жировых тканях человека составляет от $0,1$ до 10 млн^{-1} . Полихлорированные бифенилы накапливаются в иле сточных вод и могут попадать на поля при использовании ила в качестве удобрения.

Токсичность полихлорированных бифенилов заметно возрастает с увеличением содержания в них хлора. Учитывая высокую устойчивость и липофильность этих соединений, необходимо устанавливать для них низкие значения предельно допустимых концентраций, так как существует опасность накопления веществ в организме. При содержании хлора 42% МРК равна 1 мг/м^3 , при содержании хлора 54% МРК составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$ (см. разд. 2.2.2).

Отравления полихлорированными бифенилами вызывает хлороз—хлоракне, которое выражается в трудно излечимом поражении кожи, после чего остаются шрамы. Кроме того, изменяется состав крови, отравление сказывается на печени и состоянии нервной системы. Имеются предположения, что эти вещества обладают и канцерогенным действием.

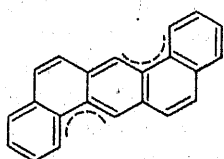
Остатки полихлорированных бифенилов с трудом поддаются ликвидации. Основным, повсеместно распространенным способом служит сжигание при температуре выше 1200°C . Полихлори-

рованные бифенилы относятся к той категории веществ, которые желательно изъять из обращения.

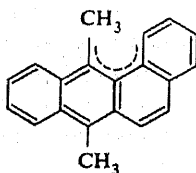
Полициклические ароматические углеводороды во многом сходны с полихлорированными бифенилами, они почти нерастворимы в воде, имеют высокую температуру кипения и с трудом поддаются разрушению. Тем не менее эти вещества получили глобальное распространение. Основным соединением этого класса является бензо(а)пирен.



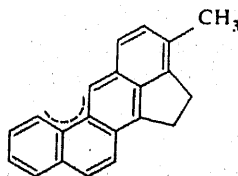
Другие важнейшие представители этой группы:



1,2-5,6-Дибенз-
антрацен



7,12-Диметил-
бензантрацен



3-Метил-
холантрен

Все эти соединения имеют углубление в структуре молекулы, так называемую «Bay»-область, характерную для многих канцерогенных веществ. Для этих веществ вместо МРК используют значения ТДК (см. разд. 2.2.2).

Полициклические ароматические углеводороды не производятся промышленностью, они образуются в процессах горения и содержатся во многих природных продуктах. Например, представителей этой группы соединений можно встретить в смолах, битумах и саже, они выделяются из гуминовых компонентов почвы, содержатся в выхлопных газах двигателей, продуктах горения печей и отопительных установок, в табаках и многих других продуктах. Полициклические ароматические углеводороды присутствуют в воздухе, воде и почве. Они чрезвычайно устойчивы в любой среде, так что при систематическом их образовании существует опасность накопления в объектах природы.

О распаде этих соединений существуют противоречивые сведения. В водной среде их токсичность уменьшается вдвое за 5—10 лет. При микробиологическом распаде этот период составляет более 58 дней, однако за этот промежуток времени вещества не разрушаются полностью, а лишь изменяются под действием ферментов. Причем этот процесс зависит как от микрофлоры почвы, так и от деятельности червей и других организмов, изменяющих структуру почвы. При их метаболизме (неполном разрушении) среднее время полужизни (период полураспада) составляет от 2 до 700 дней. При добавлении в почву раствора смолы полициклические ароматические углеводороды в течение 7 лет не проявляют признаков распада.

У животных накопление этих веществ протекает по-разному. В то время как одни семейства рыб не проявляют к нему склонности, другие, например карп, могут аккумулировать за 76 часов 2700-кратные количества полициклических ароматических углеводородов. В цепях питания водных обитателей не было обнаружено кумуляционных эффектов.

Содержание полициклических ароматических углеводородов в растениях тесно связано с их содержанием в почве. Поэтому необходимо тщательно следить за тем, чтобы в почву не вносились такие удобрения, как ил, который, как правило, содержит большое количество бензопиренов. Нормативы содержания этих веществ в питьевой воде составлены с учетом их возможного канцерогенного действия. Для стран Европейского сообщества предельно допустимая концентрация составляет 0,2 мкг/л, а по рекомендациям Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) — 0,01 мкг/л, по нормативам, принятым еще в Советском Союзе технически допустимая концентрация — меньше 0,005 мкг/л. Житель больших городов вынужден вдыхать до 200 мг бензо(а)пирена в год, ежегодная дополнительная доза курильщика, выкуривающего до 40 сигарет в день, составляет около 150 мг. Для горожан-курильщиков опасность состоит в том, что удвоенное поступление канцерогенов может привести к возникновению рака легких. Это подтверждается многочисленными медицинскими обследованиями курящих и некурящих людей в городах и сельской местности.

Мясные продукты могут содержать бензо(а)пирена в концентрации 1 мкг/кг. О предельных концентрациях, оказывающих на человека канцерогенное действие, нет точных данных, так как локальное воздействие этих веществ проявляется только при непо-

средственном контакте. Опыты с животными показали, что при нанесении вещества кисточкой на отдельные участки тела активность проявляют уже количества порядка 10—100 мкг. При попадании в организм полициклические углеводороды под действием ферментов образуют эпоксисоединение, реагирующее с гуанином (рис. 5.1), что препятствует синтезу ДНК, вызывает нарушения или приводит к возникновению мутаций, несомненно способствующих развитию раковых заболеваний.

С 1970-х гг. всеобщее внимание приковала распространенная повсеместно группа хлорсодержащих углеводородов. В дальнейшем будут рассмотрены хлорированные метан и этан, а также пестициды типа линдана, ДДТ и дизьлдрин.

Хлорированные алканы и алкены особенно часто используются в качестве растворителей либо как материал для ряда синтезов. Из-за сравнительно низких температур кипения (CCl_4 76,7°C; CHCl_3 61,7°C; CH_2Cl_2 40°C; $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ 87°C) и значительно более высокой, чем у полициклических ароматических углеводородов, растворимости в воде (около 1 г/л при 25°C) алкилхлориды широко распространились в окружающей среде. Особо летучие соединения могут проникать даже через бетонные стенки канализационных систем, попадая таким образом в грунтовые воды. Поскольку у хлоралканов и хлоралкенов сильнее выражен липофильный, чем гидрофильный, характер, они накапливаются в жировых

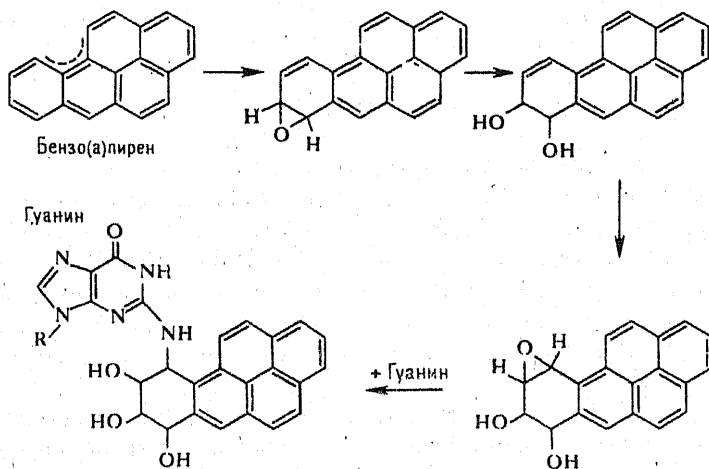


Рис. 5.1. Метаболическое превращение бензо[а]пирена и его взаимодействие с гуанином [7].

отложениях организма, это предопределяет их накопление в отдельных звеньях цепи питания. Эти вещества подразделяют на две группы по их воздействию на печень человека (табл. 5.1).

Из группы сильнодействующих на печень хлорированных углеводородов следует выделить тетрахлорметан. Это соединение используют главным образом для синтеза фторхлоруглеводородов. Кроме того, его применяют в качестве растворителя жиров. Предполагают, что от 5 до 10% всего производимого тетрахлорметана попадает в окружающую среду. Природные источники образования CCl_4 неизвестны.

При аэробных условиях тетрахлорметан исключительно долгоживущ. На воздухе период полураспада составляет 60—100 лет. Сходная ситуация наблюдается и в поверхностных слоях водохранилищ, богатых кислородом. Иную картину можно видеть в анаэробных условиях, когда, например, тетрахлорметан попадает в донные отложения водохранилищ. В иле с ним протекают метаболические изменения (неполный распад) в течение 14—16 дней.

Тетрахлорметан не должен попадать в очистные сооружения, так как он препятствует развитию микроорганизмов и, следовательно, сдерживает их деятельность. Косвенная опасность для человека заключается в том, что из попавшего в отходы тетрахлорметана в анаэробных условиях образуется хлороформ ($CHCl_3$), который, как известно, обладает наркотическим действием. Прямая же угроза здоровью человека состоит в возможных изменениях печени. Под действием монооксигеназы тетрахлорметан распадается

Таблица 5.1. Распространенные хлоралканы и хлоралкены, сгруппированные по интенсивности их отравляющего воздействия на печень человека [7]

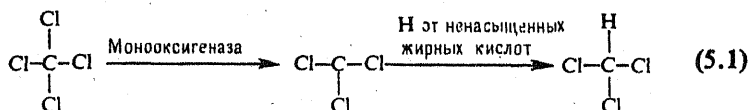
Сильное действие на печень

Тетрахлорметан	CCl_4
1,1,2,2-Тетрахлорэтан	$Cl_2HC-CHCl_2$
1,1,2-Трихлорэтан	Cl_2HC-CH_2Cl
1,2-Дихлорэтан	CH_2C-CH_2Cl

Менее сильное действие на печень

Трихлорэтилен	$Cl_2C=CHCl$
Тетрахлорэтилен	$Cl_2C=CCl_2$
1,1,1-Трихлорэтан	Cl_3C-CH_3
Дихлорметан	CH_2Cl_2

ся на атом хлора, легко образующий радикал, и трихлорметильный радикал, который отщепляя атом водорода от ненасыщенных жирных кислот, переходит в хлороформ:



Радикальный механизм расщепления жирной кислоты начинается с того, что при отщеплении водорода от ее молекулы образуется радикал, который перестраивается в диеновую конфигурацию, присоединяющую кислород по радикальному углеродному атому с образованием гидропероксида. Далее идет его распад, при котором получают различные конечные продукты (рис. 5.2). Расщепление жирных кислот вносит глубокие изменения в фосфолипидный состав клеточной мембраны, что отражается не только на процессе обмена веществ в самой клетке, но и на деятельности митохондрий, аппарата Гольджи и других составных частей клетки. В результате в кровь проникают различные ферменты и содержание электролитов в крови выходит из-под контроля.

Чем сильнее проявляется склонность хлорзамещенных алканов к образованию радикалов под действием монооксигеназы, тем больше их гепатотоксическая активность. Для хлорированных растворителей в ФРГ и Швейцарии принят неофициальный норма-

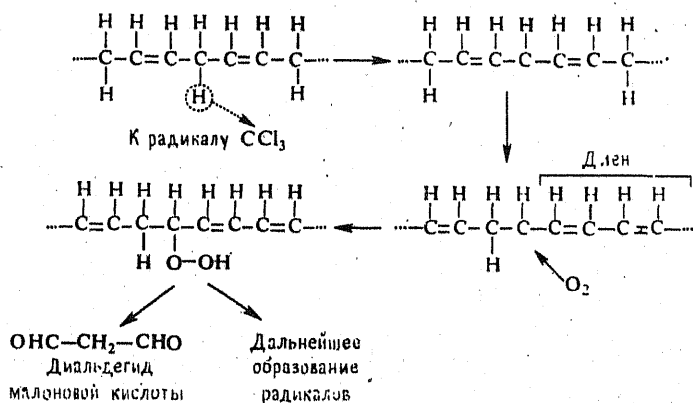


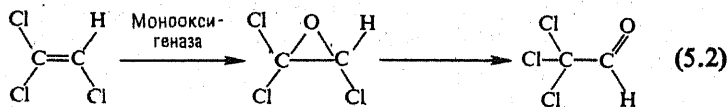
Рис. 5.2. Расщепление ненасыщенных жирных кислот под действием радикалов.

тив (ТПК — техническая предельная концентрация) 25 мкг/л для питьевой воды в то время как норматив Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ) составляет 3 мкг/л. Для стран Европейского сообщества предложена ТПК 1 мкг/л, а предельная концентрация CCl_4 в воздухе — 65 мкг/м³. В дальнейшем при подтверждении канцерогенного воздействия тетрахлорида углерода и других хлорированных алканов на организм человека для них должны быть установлены соответствующие нормативы (техническая предельная концентрация, ТПК).

К числу хлорированных углеводородов, обладающих некоторым отравляющим действием на печень, относится, среди других, и трихлорэтилен. Этот растворитель используют главным образом для обезжиривания поверхности металлов; кроме того, в качестве растворителя для ряда веществ (в том числе природного происхождения), а также в небольших количествах для синтеза. Около 90—100% всего производимого трихлорэтилена попадает в окружающую среду, главная часть — в воздух, остальная — в твердые отходы и сточные воды.

Это соединение также чрезвычайно устойчиво в аэробных условиях. В морской воде период полураспада составляет около 90 нед, в пресной воде — от 2,5 до 6 лет. В анаэробных условиях этот период сокращается в 10 раз до 43 дней (при этом часть вещества претерпевает распад до CO_2), а в почве трихлорэтилен может сохраняться несколько месяцев.

Токсическое действие на человека также обусловлено метаболическими превращениями трихлорэтилена. Под действием монооксигеназы трихлорэтилен превращается в эпокисоединение, которое самопроизвольно преобразуется в трихлорацетальдегид:



Альдегид, реагируя с ДНК, образует промутагенные вещества. Помимо альдегида в организме могут образоваться трихлоруксусная кислота, трихлорэтанол и хлоральгидрат.

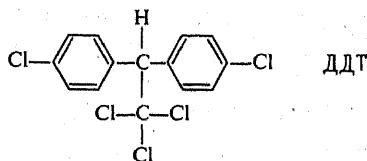
Широко распространенный винилхлорид — исходный продукт при производстве поливинилхлорида — подобно трихлорэтилену в организме образует соответствующее эпокисоединение и альдегид, обладающие канцерогенными и проканцерогенными свойст-

вами. При систематическом воздействии подобных хлоруглеводородов могут наблюдаться повреждения центральной нервной системы.

Подобно тетрахлориду углерода трихлорид этилена $\text{Cl}_2\text{C}=\text{CHCl}$ препятствует размножению микроорганизмов и, таким образом, отрицательно действует на производительность установок по очистке воды.

Предельно допустимые концентрации хлоруглеводородов (только растворителей) принимаются для всей суммы веществ этой группы. Они были приведены выше при рассмотрении CCl_4 .

Некоторые хлоруглеводороды находят применение в качестве пестицидов, например ДДТ и линдан.



Дихлордифенилтрихлорэтан (ДДТ) относится к числу чрезвычайно активных препаратов с инсектицидным действием. Это соединение было синтезировано О. Цейдлером уже в 1874 г., а в 1930 г. П. Мюллер установил его инсектицидные свойства. Широкое применение этого вещества привело к его повсеместному распространению (разд. 4.4.3), что связано с его хорошей растворимостью в жирах. Инсектицид ДДТ внедрился в цепь питания, в результате его содержание в последних звеньях цепи в 10^6 раз больше, чем в обычных естественных условиях. Примером такого необычайно большого накопления служит цепь питания от дождевой воды через жвачных животных к материнскому молоку.

ДДТ хорошо сорбируется глинами, а также накапливается в перепное с сосновыми иглами, где он растворяется в восковом веществе сосновой хвои.

Количество ДДТ, ежегодно попадавшее в природную среду с 1940 г., оценивают примерно в $55 \cdot 10^3$ т, поскольку его применение велось без ограничений. Несмотря на огромное количество препарата, не удалось, даже локально, уничтожить возбудителя малярии — комара анофелес. Все временные успехи в борьбе с этим насекомым через несколько лет после прекращения внесения ДДТ были сведены на нет, так как появились устойчивые виды, которые заселили, казалось бы, освобожденную от анофелеса

местность. Этот опыт следует учитывать и при применении других пестицидов. Подавить популяции вредных насекомых возможно только при непрерывно продолжающемся применении пестицидов, которое приводит к их непрерывному накоплению в природной среде, так как в ответ на приспособляемость видов вредных насекомых приходится увеличивать дозы применяемых ядохимикатов. В итоге пришлось отказаться вообще от использования ДДТ как в ФРГ, так и других странах.

В обычных условиях распад ДДТ протекает медленно и неполностью (рис. 5.3). В аэробных условиях распад идет до производных дихлорэтилена, которые менее токсичны, чем ДДТ. В анаэробных условиях распад идет до производных дихлорэтилена, которые менее токсичны, чем ДДТ.

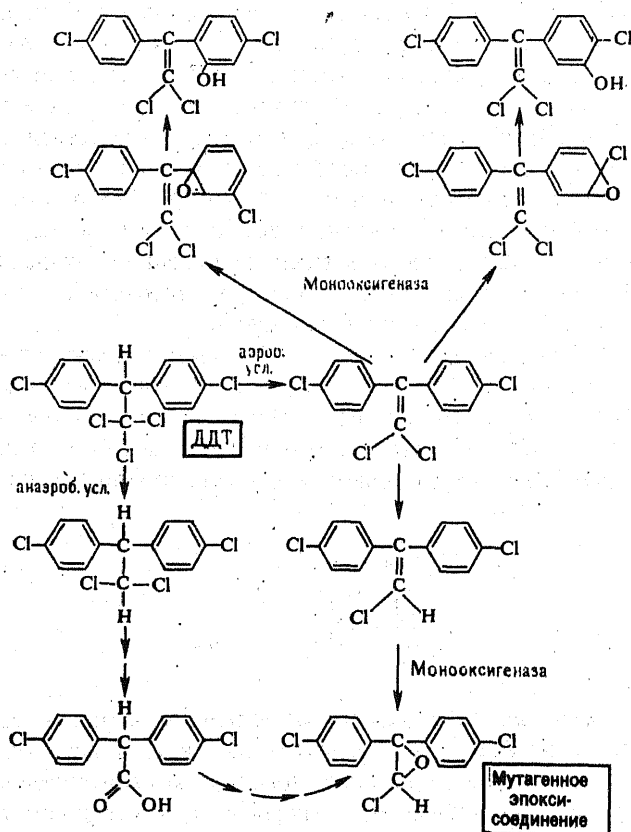


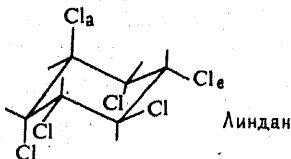
Рис. 5.3: Основные пути распада ДДТ [7].

робных условиях происходит восстановление до производного дихлорэтана, которое сравнительно легко переходит в соответствующее производное уксусной кислоты. Период полураспада ДДТ составляет в среднем около 10 лет, но он значительно зависит от таких условий, как температура, вид микрофлоры, ее плотность. В организме человека это время составляет около 1 года.

ДДТ представляет собой типичный контактный яд, который сравнительно быстро проникает через кожу. Нарушается нормальный цикл в мембранах нервных клеток, так как ДДТ, по-видимому, понижает чувствительность Na^+ -насоса, поэтому после возбуждения нервных сигналов не происходит восстановления нормального потенциала покоя.

Большие количества ДДТ в организме вызывают паралич конечностей. Сила воздействия на нервную систему у различных организмов проявляется по-разному, что связано с биологическими факторами. Так, например, у человека токсическое действие ДДТ проявляется в сравнительно незначительной степени. Однако до сих пор остается неустановленным, могут ли хлорсодержащие пестициды при концентрации $10\text{--}10^4$ мкг/кг в молоке матери повредить ребенку или, попав в половые железы (гонады), вызвать нарушение способности деторождения. Во всяком случае эти вещества оказывают значительное влияние на экосистему, уничтожая или причиняя вред полезным животным.

В ФРГ вместо запрещенного ДДТ применяют линдан — гексахлорциклогексан (ГХЦГ, гексахлоран). Для конформации молекулы ГХЦГ в форме «кресла» возможен ряд стереоизомеров, из которых наибольшей активностью обладает γ -изомер с конфигурацией *aaae* (где *a* — аксиальное, а *e* — экваториальное положения Cl):

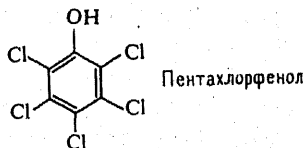


Это соединение по токсичности во многом сходно с ДДТ. Оно проявляет себя как яд контактного действия, поражающий преимущественно нервную систему; препарат обладает сильно выраженными липофильными свойствами и исключительно устойчив на открытом воздухе. Накопление в цепи питания протекает так же, как и у ДДТ. Предельно допустимая концентрация в продуктах

питания составляет 0,1—2 мг/кг. Экологический ущерб от продолжительного воздействия линдана на окружающую среду несколько не меньше, чем от применения ДДТ. Поскольку линдан применялся до сих пор в значительно меньших масштабах, чем ДДТ, проблема ликвидации его остатков в глобальном масштабе не является столь весомой.

Применять пестициды надо чрезвычайно осмотрительно, чтобы не разрушить экосистему. Было бы ошибочно считаться только с тем ущербом, который эти вещества могут нанести здоровью человека. Пока еще неизвестен ни один пестицид, который не вызвал бы каких-либо нежелательных последствий у любого из существующих организмов.

Широкое распространение для обработки преимущественно закрытых помещений получил пентахлорфенол. Этот препарат обладает сильными фунгицидными, бактерицидными и инсектицидными свойствами; особенно широко он используется при обработке древесины, ограниченное применение он находит и в других областях. Пентахлорфенол плохо растворяется в воде и с трудом проникает в древесину. Поэтому для обработки древесины чаще используют пентахлорфенолят натрия, который гораздо лучше растворяется в воде (22,4 г в 100 г воды при 20°C). В древесине при обработке соляной кислотой или CO_2 можно вновь получить малорастворимую форму.



Обработанные строительные материалы постоянно будут выделять следы пентахлорфенола в окружающее пространство, в том числе и во внутренние помещения. Пентахлорфенол образуется в окружающей среде также при метаболических превращениях гексахлорбензола, распространенного фунгицида, который используется как для защиты посевов, так и при обработке древесины. Во внутренних помещениях концентрация пентахлорфенола может составлять около 0,5 мкг/м³ воздуха при МРК 500 мкг/м³. Несмотря на различие в 10³ раз, измеренная загрязненность воздуха в закрытых помещениях может представлять опасность для здоровья находящихся в них людей. Пентахлорфенол может попадать в организм через кожу, с пищей и с вдыхаемым воздухом. Благода-

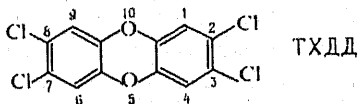
ря высокой липофильности пентахлорфенол накапливается в жировых отложениях и очень медленно выводится из организма. Так, например, у радужной форели период полувыведения пентахлорфенола из организма занимает 23 ч. При длительном воздействии происходит накопление пентахлорфенола в организме.

На открытом воздухе концентрация пентахлорфенола естественно значительно ниже, чем в закрытых помещениях. Средняя загрязненность по ПХФ воды в реке Рур составляет $0,1 \text{ млрд}^{-1}$, в иле очистных сооружений $0,2\text{—}10 \text{ млрд}^{-1}$ и в почве до 184 млрд^{-1} . При этом неизбежно и загрязнение растительных продуктов питания. Например, в зерне и сахаре была обнаружена концентрация препарата от 1 до 100 млрд^{-1} . Во внешней среде на открытом воздухе пентахлорфенол отличается устойчивостью. В воде при аэробных условиях время полураспада препарата составляет 72—80 дней, в почве время «жизни» составляло от 2 нед до 2 мес.

Пентахлорфенол очень токсичен. Для крыс LD_{50} составляет около 50 мг/кг массы тела. Для человека минимальная летальная доза равна 2 г. При острых отравлениях наблюдается затрудненное дыхание, раздражение кожи и слизистых оболочек, паралич конечностей, хлоракне, повреждения печени и почек, учащенное дыхание и в некоторых случаях остановка работы сердца. Однако действие пентахлорфенола на печень и хлоракне некоторые ученые склонны приписывать загрязнению технического препарата дибензодиоксинами. Биохимические исследования установили возникновение окислительного фосфорилирования, в результате чего при дыхании сокращается или совсем прекращается образование АТФ.

Из-за повышенной опасности, которая создается для обитателей жилищ после обработки деревянных материалов и мебели пентахлорфенолом, в последнее время к применению этого препарата в закрытых помещениях стали относиться с большей осторожностью, используя его только на открытом воздухе.

Чрезвычайно опасным токсином, который может распространиться повсеместно в окружающей среде, является 2,3,7,8-тетрахлордибензодиоксин (ТХДД), который впервые привлек внимание общественности 10 июля 1976 года в Севезо, когда после производственной аварии на заводе это соединение распространилось по всей прилегающей местности. Известны и другие диоксины.



Наряду с ТХДД следует отметить также полихлорированные дибензофураны, которые также обладают токсическим действием. ТХДД и дибензофураны не изготавливают специально, они, как правило, образуются при неправильном ведении производственного процесса, например, при синтезе гексахлорофена или 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты. Это и имело место в 1976 г. в Севезо, когда в процессе получения гексахлорофена из 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты при добавлении формальдегида и серной кислоты по недосмотру температура реакции поднялась до 200°C. ТХДД образуется также при синтезе 2,4,5-трихлорфеноксиуксусной кислоты в качестве нежелательного побочного продукта. Чтобы избежать опасностей, которые могут возникнуть из-за подобных примесей, для ТХДД в гербицидах установлена предельная концентрация 5 млрд⁻¹.

Между тем было установлено, что ТХДД образуется также при процессах горения, прежде всего в тех случаях, когда несгоревший углерод при температуре порядка 300°C вступает в контакт с кислородом в присутствии следов меди. Угольная пыль, содержащая углерод, при неполном сгорании представляет постоянную угрозу образования ТХДД; эта опасность существует и в случае сжигания ила очистных сооружений и мусора. Диоксины можно обнаружить на свалках, причем остается неясным, образовались ли они при тлении мусора, либо уже с самого начала содержались в отходах.

Для определения распространенности этого вещества в природной среде были взяты пробы в различных районах планеты. При этом в Севезо, неподалеку от места аварии загрязненность почвы составляла 30 млрд⁻¹. В то же время на свалке в Мюнхехагене (Нижняя Саксония) загрязненность составляла до 1130 млрд⁻¹. В различных городах США в почве было обнаружено от 1 до 72 трлн⁻¹ диоксинов. В маслянистом отстое мусорохранилищ Георгсвердера (Гамбург) было обнаружено 20—50 мкг/л, а в водной фазе — меньше 1 нг/л. Несомненно, ТХДД был обнаружен и в донных осадках водохранилищ.

Содержание ТХДД в абгазах установок для сжигания мусора (ФРГ) составляло 0,16—0,65 нг/м³ воздуха; в Рейнфельдене (Швейцария), напротив, — только 1,4 пг/м³. Содержание ТХДД в золе установок для сжигания мусора выше, чем в абгазах. В ФРГ, например, данные по содержанию диоксинов в золе лежат в пределах 0,075—4 мкг/кг.

На открытом воздухе ТХДД довольно устойчив. В почве Севе-

зо его период полураспада оценивают в 2—3 года, в то время как в США это время считают равным 1 году. В пресных водах период полураспада также составляет 1 год, в то время как в донных отложениях не было замечено никаких признаков распада.

Благодаря липофильному характеру ТХДД может накапливаться в жировых отложениях организмов, где его содержание может превысить содержание в обычных условиях в природной среде в 100—20 000 раз. Уже это обстоятельство указывает на потенциальную опасность соединений этой группы.

О токсичности ТХДД существуют самые различные противоречивые мнения. Так, например, нет единого мнения о его способности вызывать раковые заболевания у человека. В то же время, видимо, можно считать установленным усиление канцерогенного действия других веществ в присутствии ТХДД. Для человека также не установлена предельная токсическая концентрация ТХДД. Токсичность определяли в экспериментах на животных. Для крыс летальная доза LD_{50} составляет 20 мг/кг, для мышей — 114—280 мг/кг, у морских свинок 0,5—2 мг/кг. Столь разноречивые, зачастую даже очень низкие показатели позволяют, однако, сделать совершенно однозначный вывод о том, что ТХДД представляет собой самое ядовитое из всех известных искусственно созданных соединений. Исключительно высокая токсичность вместе с повышенной тенденцией к биоаккумуляции, возможность образования при неполном сгорании (тлении) отходов и в различных химических синтезах заставляют обратить на этот токсин самое пристальное внимание.

Несчастные случаи в связи с ТХДД всегда характеризуются как острые отравления. В первую очередь они проявляются в возникновении хлоракне. Кроме того, ТХДД вызывает тяжелые повреждения печени, сопровождающиеся массовым распадом паренхиматозных клеток печени и поступлением желчи в кровеносную систему. В результате возможна глубокая потеря сознания (кома), что может закончиться смертью. При беременности ТХДД может привести к патологии организма ребенка.

Особое внимание уделяют предотвращению образования ТХДД и его ликвидации. Установлено, что диоксины полностью распадаются уже при 600°C. Это разложение удается только в том случае, если при сгорании не образуется угольная пыль, содержащая несгоревший углерод. Необходимо полное удаление пыли из абгазов, применяемые электрофильтры должны работать при температурах ниже 250°C, чтобы избежать нового образования

диоксинов. Задержанная электрофильтрами зола подлежит новой обработке при 600°C. Настоятельно рекомендуется не допускать попадания меди в сжигаемые отходы, так как этот металл служит катализатором образования диоксинов.

Хотя для диоксинов пока нет нормативов, рекомендуется установить предельную концентрацию для питьевой воды и воды водохранилищ на уровне 2 пг/л. Химические продукты, например, пестициды, могут содержать до 5 млрд⁻¹ диоксинов.

При столь высокой токсичности этих соединений представляется целесообразным использовать любую возможность для предотвращения их образования, даже за счет отказа от некоторых продуктов.

К повсеместно распространенным загрязняющим веществам следует отнести и кадмий, свойства которого уже были разобраны выше, вместе с другими тяжелыми металлами (разд. 3.3.2 и 4.4.2).

6. Продукты питания и пищевые добавки

Загрязнения окружающей среды могут нанести вред организму человека или других обитателей нашей планеты различными путями, один из них — через продукты питания. Поэтому как исходные продукты, так и готовые продукты питания должны подвергаться контролю и анализу на содержание вредных веществ, чтобы качество этих продуктов не вызывало сомнений. Существуют многочисленные примеры того, как токсины самыми разнообразными путями проникают в продукты питания.

6.1. Загрязнение продуктов питания

Уже в процессе выращивания растений некоторые их виды могут накапливать нитраты в плоховыводящейся из организма форме при чрезмерном внесении азотсодержащих удобрений. К числу растений, особенно склонных к накоплению нитратов, относятся сахарная свекла (особенно листья), шпинат, морковь (особенно плоды), салат и капуста. Накопление азота может происходить и при нехватке серы в почве. Недостаток серосодержащих аминокислот препятствует синтезу белков, а тем самым и синтезу фермента нитратредуктазы. Таким образом, нитраты сохраняются в тканях растений в неметаболизированном состоянии.

О вреде, который нитраты причиняют здоровью, уже говорилось выше (разд. 3.3.1). Шпинат и морковь являются важнейшим компонентом детского питания, а детский организм особенно чувствительно реагирует на действие нитратов. В отличие от названных овощей табак при обильном удобрении азотсодержащими веществами обнаруживает чрезмерно повышенное содержание органических аминов. Подобная опасность может возникнуть и в случае ряда других растений, которые употребляются в пищу. С увеличением содержания аминов увеличивается и вероятность образования в желудке нитрозаминов (уравнение 3.16).

Кроме того, растения могут накапливать и такие элементы, которые не нужны для их собственного обмена веществ. Для осуществления подобной аккумуляции элементы должны находиться в усваиваемой растениями форме. Так, растения могут постепенно накапливать тяжелые металлы, если они присутствуют в природной среде.

До последнего времени весьма остро стояла проблема загрязнения природы свинцовыми соединениями из выхлопных газов автотранспорта. При этом растения собирали больше свинца с помощью листьев, чем с помощью корневой системы. Сейчас эта проблема в значительной степени потеряла остроту, и загрязнение свинцом снизилось с переходом на новые сорта моторного топлива, не содержащие ТЭС.

В то время как свинец попадает в организм человека по цепи питания от растительной пищи через печень и почки жвачных животных, ртуть в основном накапливается в организмах рыб и моллюсков и также в печени и почках млекопитающих. В 1970-е годы, когда ртутьсодержащие препараты широко использовались при протравливании семян, были зарегистрированы несчастные случаи при работе с протравленным семенным материалом. Ртуть проникает в организм в основном в виде метилсодержащих соединений (см. уравнение 3.19). Принято, что годовая доза для взрослого человека составляет 18 мг ртути или 10 мг метилртути; фактическая доза в ФРГ составляет около 5,7 мг в год.

Кадмий попадает в организм человека с растительной, мясной (потроха) пищей, а также съедобными грибами. Допустимая норма для человека составляет 0,5 мг в неделю. В ФРГ средняя величина потребления составляет 0,24 мг в неделю. Эта цифра нуждается в проверке, так как многие другие тяжелые металлы могут вызывать в организме человека сходные биологические первичные эффекты. (Взаимодействие идет по тиольным группам и хелатным

ОН-группам.) Некоторые данные о содержании тяжелых металлов в продуктах питания приведены в табл. 6.1.

Большую группу опасных загрязнений составляют радионуклиды. О самом явлении радиоактивности речь пойдет ниже в разд. 8.1. Здесь будут перечислены только те радионуклиды, которые могут попасть в продукты питания, и рассмотрено их влияние на организм человека.

В растительной пище особенно часто можно встретить Sr-89, Sr-90, I-131, Cs-137, Ba-140, K-40, C-14 и H-3 (тритий). Принципиально все радионуклиды могут быть усвоены различными организмами и таким образом попасть в продукты питания. Известны радионуклиды благородных газов естественного и искусственного происхождения. Перечисленные выше радионуклиды (кроме благородных газов) либо вступают в прочное взаимодействие с органическими соединениями, либо заменяют элементы в клетках, выполняя ту же функциональную роль (например, калий). Для долгоживущих радионуклидов устанавливается постоянная концентрация* в живых организмах. Среди естественных радионуклидов

Таблица 6.1. Распространенность тяжелых металлов в некоторых продуктах питания (в мг/кг или мг/л) [2]

Элемент:	Ртуть		Свинец		Кадмий	
	Пределы содержания	Норма	Пределы содержания	Норма	Пределы содержания	Норма
Яйца	0,0008-0,24	0,03	0,0002-0,8689	0,2	0,0005-0,0871	0,05
Свинина	0,001-0,18	0,05	0,01-0,6	0,3	0,001-0,099	0,1
Свиная печень	0,001-1,434	0,1	0,007-1,488	0,8	0,0025-1,61	0,8
Пресноводная рыба	0,0005-2,74	1,0	0,0005-1,08	0,5	0,0005-0,8035	0,05
Морская рыба	0,0035-1,78	1,0				
Зелень	0,00025-0,033		0,0025-9,136	1,2	0,001-0,3875	0,1
Корнеплоды	0,00025-0,0125		0,0005-1,54	0,5	0,0005-0,116	0,05
Зерно	0,0005-0,642	0,03	0,01-0,61	0,5	0,004-0,8	0,1
Картофель	0,0005-0,0154	0,02	0,0015-0,391	0,2	0,001-0,202	0,1
Вино			0,005-3,08	0,3	0,0005-0,03	0,1
Питьевая вода	0,00002-0,002	0,004	0,0021-0,0225	0,04	0,0004-0,0044	0,006
Молоко			0,001-0,0835	0,05	0,001-0,007	0,0025

* Следует отметить, что это имеет место только для долгоживущих радионуклидов. Поскольку радиоактивные атомы отличаются от стабильных только строением ядра, химические свойства радиоактивных и стабильных атомов одинаковы, так как являются изотопами одного и того же элемента. Для долгоживущих изотопов отношение числа радиоактивных атомов к их общему числу будет сохраняться практически постоянным. — *Прим. ред.*

первенствующая роль (около 90% от суммарной активности) принадлежит К-40. Элемент калий, в котором доля К-40 составляет определенный процент, обычно попадает в организм с растительной пищей или с молоком (содержание калия составляет 1,4 г в 1 л). Остающиеся 10% активности радионуклидов естественного происхождения падают на долю С-14, который содержится во всех органических соединениях, а также на радионуклиды некоторых других элементов.

Среди радионуклидов антропогенного происхождения главную роль играют I-131, Cs-137 и Sr-90. После аварии атомного реактора в Чернобыле (апрель 1986 года) прежде всего было обнаружено сильное загрязнение радионуклидом I-131 — источник β - и γ -излучений. Вследствие сравнительно небольшого периода полураспада этого радионуклида (8 дней) его физиологическое действие на человека продолжается практически только в течение приблизительно 60 дней. За это время (почти 7,4 периода полураспада) активность ^{131}I уменьшается почти в 128 раз. Через промежуток времени, равный 10 периодам полураспада (что соответствует распаду почти всех ядер), активность радионуклидов составит $\frac{1}{1024}$ от первоначального значения активности или числа ядер радионуклида (разд. 8.2). Радиоактивный йод попадает в организм человека вместе со свежим молоком, свежими овощами и яйцами. Попавший в организм йод накапливается в щитовидной железе, загрязняя ее в более значительной степени, чем остальные органы.

Значительно дольше проявляется действие на окружающую среду β -излучателей Cs-137 и Sr-90 с периодом полураспада 30 и 28 лет соответственно. Физиологическое действие цезия сходно с действием калия, однако его подвижность меньше. После сорбции корнями элемент распределяется между всеми частями растения. Радиоактивный цезий накапливается также и некоторыми видами грибов (в том числе, белыми грибами) в спорообразующей части — в пластинках и трубках. В организм человека цезий попадает главным образом с молочными и мясными продуктами, а также с хлебом. В кишечнике цезий почти полностью ресорбируется. Для части, отложившейся в мышечных тканях, характерен биологический период полувыведения 50—200 дней. При повторном поступлении радиоцезий накапливается в организме, причем поражение может достигнуть значительных размеров, поскольку, хотя β -излучение действует на ткани только на глубину нескольких миллиметров, его ионизирующая способность значительно больше, чем у рентгеновских лучей.

Имея биологический период полувыведения около 50 лет, Sr-90 значительно дольше удерживается в организме, чем Cs-137. Биологическое поведение стронция сходно с поведением его химического аналога кальция. В организм человека Sr-90 попадает преимущественно с растительной пищей, молочными продуктами и яйцами. Поскольку стронций-90 вместе с кальцием отлагается главным образом в костях, то основная нагрузка при поражении организма приходится на костный мозг, ответственный за работу кровеносной системы. В первую очередь стронций-90 (вернее, Sr-90/Y-90) вызывает лейкемию. Радиационное поражение организма стронцием-90 увеличивается за счет его дочернего продукта иттрия-90 (Y-90)*, период полураспада которого составляет только 64 ч. Наличие в организме пары Sr-90/Y-90 может вызвать поражение половых желез, гипофиза и поджелудочной железы.

Накопление радионуклидов в определенных органах и тканях приводит к более опасным последствиям, чем их равномерное распределение по всему организму. Это является одной из причин того, что С-14 и тритий Н-3 рассматриваются как сравнительно «безвредные» радионуклиды. Тем не менее оба этих радионуклида имеют большие периоды полураспада (5570 лет у С-14 и 12,3 года у Н-3), что обеспечивает им длительность пребывания в цепи питания.

Радионуклиды С-14 и Н-3 после сорбции входят в состав органических соединений, при этом длительному действию облучения подвергаются вещества, не участвующие в обмене веществ. В составе ДНК биологический период полувыведения С-14 достигает около 2 лет, в то время как обычный биологический период полувыведения для С-14 равен только 14 дням, а для Н-3 — 19 дням. Из-за высокой ионизирующей способности излучений этих радионуклидов значительно повреждаются молекулы тех соединений, в состав которых они входят. Поэтому радионуклидам С-14 и Н-3 следует уделять значительно большее внимание, к тому же в будущем их содержание в окружающей среде должно значительно возрастать за счет антропогенной деятельности и ядерных реакций, вызванных космическим излучением.

При оценке загрязнения пищевых продуктов радионуклидами необходимо учитывать, что если радионуклиды удерживаются

* Уже через месяц активность Y-90 практически достигнет равновесного значения и станет равной активности Sr-90 и в дальнейшем будет определяться периодом полураспада Sr-90. — *Прим. ред.*

прочно в составе органических молекул, то они могут накапливаться в клетках растений. Таким образом растения могут поглощать из загрязненной почвы довольно значительные количества радионуклидов, пока не наступит равновесие между их поступлением и отдачей. Накопление определенного элемента тем сильнее выражено, чем больше дефицит этого элемента в организме. Это означает, что у культурных растений поглощение радионуклида К-40 можно понизить, если почва будет содержать достаточное количество нерадиоактивного нуклида К-39. Пескольку химически родственные элементы обладают и сходными физиологическими функциями, то, вводя в виде удобрений обычный калий (К-39), можно, если не совсем устранить, то значительно понизить проникновение в растения радионуклида Cs-137 как химического аналога калия*.

По соображениям охраны здоровья людей для различных пищевых продуктов были установлены нормативы допустимого содержания радионуклидов, хотя предельные концентрации при этом не всегда достаточно биологически обоснованы. Так, например, для I-131 предельно допустимая концентрация в молоке составляет 500 Бк/л.** Но эта принятая за норму величина в меньшей степени предохраняет ребенка, чем взрослого, так как в связи с особенностями роста у детей при потреблении литра молока щитовидная железа испытывает в восемь раз большую нагрузку, чем у взрослого. Этот пример показывает, что существующие нормативы нуждаются в подробном и тщательном обсуждении.

Нормативы для долгоживущих радионуклидов нуждаются в еще более тщательном пересмотре, чем для короткоживущих (I-131 и др.). Для этих радионуклидов нормативы содержания в пище, несомненно, должны быть ниже для детей, чем для взрослых, поскольку необходимо учитывать возрастную специфику обмена веществ.

6.2. Влияние обработки пищевых продуктов

При промышленном изготовлении пищевых продуктов в основные продукты вносят различные добавки, а при кулинарных

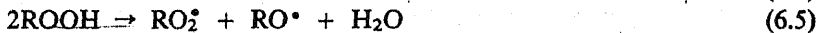
* Количественное соотношение элементов в разных фазах (внешнем растворе и поглощенных растениями) определяется равновесием реакций ионного обмена. — *Прим. ред.*

** Бк (беккерель) — единица активности радионуклида, равная 1 акту распада в 1 с. — *Прим. ред.*

процессах (жарение, варка, сушка и др.) происходят химические превращения веществ, в ходе которых образуются новые соединения.

Изменение свойств пищевых продуктов происходит и при добавлении стабилизаторов, которые должны обеспечить продукту большую устойчивость. Скисание и свертывание молока можно предотвратить также предварительным кипячением, в результате которого активируются тиольные группы, но свойства казеина настолько изменяются, что трудно установить степень «свежести» продукта. При изготовлении сгущенного молока его свертывание предотвращают добавкой гидрокарбоната натрия, динатрийфосфата и тринатрийцитрата. Эти стабилизирующие продукты препятствуют бактериальным процессам свертывания молока, однако «возраст» молока после введения консервантов с трудом удается установить.

При нагревании жиров образуются токсичные вещества, что было установлено в опытах на животных. У ненасыщенных жирных кислот уже при комнатных температурах идет процесс самоокисления, в результате которого образуются алкил-, алкокси- и пероксирадикалы (уравнения 6.1—6.3). Происхождение исходных радикалов для этих реакций точно не установлено. В процессе образования радикалов принимают участие и карбоксильные группы жирных кислот (уравнения 6.4 и 6.5).



При увеличении времени реакции, т.е. времени обработки жира, и с ростом температуры (обычно при поджаривании температура равна примерно 160°C) происходит множество различных реакций, которые с трудом можно перечислить ввиду их сложности. В этих реакциях участвуют и жирные кислоты с образованием летучих альдегидов, наблюдаются также и реакции полимеризации. Считают, что пероксирадикалы и полимеризаты жирных кислот при нагревании до высокой температуры, либо при многократном нагревании вызывали у подопытных животных раздражение пищеварительного тракта, увеличение размеров печени и замедление роста. Недостаток витамина Е усиливает проявление этих симптомов, главной причиной которых следует считать присутствие ра-

дикалов. Продукты, связанные с использованием жирных кислот и их химическим превращением, не причиняют особо значительно ущерба здоровью человека, если только не употреблять их систематически.

При копчении и поджаривании мяса оно постоянно находится в дыме над продуктами сгорания, что придает пище своеобразный аромат. Устойчивость мяса после копчения обуславливается присутствием веществ фенольного характера. При копчении образуются и полициклические углеводороды, которые вместе с дымом оседают на мясе. При холодном копчении в дыме содержание бензопирена всегда ниже, чем при горячем копчении (60—120°С). Среднее содержание бензопирена в копченостях составляет 2—8 мкг/кг. При поджаривании бензопирены образуются из перегретых жиров. При поджаривании на древесном угле содержание бензопиренов составляет около 50 мкг/кг и превосходит их содержание после поджаривания инфракрасным облучением (0,2—8 мкг/кг). Если подобрать оптимальное расстояние от нагревателя или вести холодное копчение при температурах 12—24°С, то можно свести содержание бензопиренов в мясных копченостях до минимума. Канцерогенное действие бензо(а)пирена было рассмотрено в гл. 5.

При изготовлении вин образуются высшие спирты. В то время как пропиловые спирты в общем безвредны для человека, амиловые спирты (пентанолы) вызывают головную боль и угнетающе воздействуют на нервную систему в меньших концентрациях, чем этанол. Наряду с состоянием возбуждения и бессонницей могут наблюдаться цветные галлюцинации. Амиловые спирты удаляются из крови только через 15—30 ч.

С ростом молекулярной массы растет растворимость спиртов в жирах и их кумуляция в мозге, одновременно замедляется их выведение из организма. При выдержке вин в них образуются амилвалерианат, амилцетат, амилбутират, различные альдегиды и сложные эфиры валерьяновой кислоты, которые не только придают винам аромат, но и усиливают их действие, которое выражается в головокружении, приливе крови к голове и сердцебиении. Амиловые спирты в больших количествах (до 50 мг на 100 мл) содержатся в коньяках, наливках и других высокоароматизированных алкогольных напитках. Этанол в больших количествах также наносит значительный вред здоровью. Концентрация этанола в крови 1,4 промилле соответствует острому отравлению, 4—5 промилле приводят к летальному исходу. В меньших концентрациях

этанол подавляет активность нейронов, действуя как угнетающе, так и возбуждающе на центральную нервную систему. При систематическом употреблении наблюдаются ожирение и цирроз печени с необратимыми нарушениями обмена веществ, заканчивающиеся летальным исходом.

Особенная сложность при алкогольных отравлениях заключается в том, что этот токсин не выделяется из организма, а метаболизируется. Если, несмотря на систематическое употребление алкоголя, печень незначительно затронута циррозом, то при отказе от алкоголя может произойти регенерация ее функций. Поражение клеток центральной нервной системы является необратимым процессом.

Другим распространенным напитком является кофе, содержащийся в нем кофеин может вызвать нежелательные побочные явления. Поэтому часть продажного кофе выпускается без кофеина. Раньше для этого кофе-бобы обрабатывали органическими растворителями, например дихлорметаном, после предварительной обработки водяным паром. Остатки растворителя испаряли, однако это не обеспечивало его полного удаления. В многих опытах, в том числе на млекопитающих, было установлено мутагенное действие дихлорметана. В некоторых случаях, например при опытах с крысами-самцами, было установлено канцерогенное действие дихлорметана; возможны также и другие его токсические проявления. Если при удалении кофеина в кофе остаются совершенно незначительные количества растворителя, то все равно вопрос о применимости этого метода остается спорным, так как согласно действующему законодательству предельное содержание всех хлорсодержащих растворителей не должно превышать 25 мкг/л. В США для извлечения кофеина из кофе используют дихлорэтан. В ФРГ используют не вызывающий сомнений метод экстракции, основанный на обработке CO_2 при температуре 70—90°C и давлении 100—200 атм.

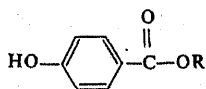
При обработке мяса и рыбы, а также при изготовлении сыра могут образовываться нитрозамины, если одновременно с процессом приготовления пищевых продуктов в кислой среде находятся нитраты (уравнение 3.16). Мясные продукты и колбасы могут содержать от 0,5 до 15 мкг/кг нитрозаминов. Ежедневно в организм с пищей поступает 0,1—1 мкг нитрозаминов. К этому надо добавить то неопределенное количество, которое образуется непосредственно в пищеварительном тракте.

Еще несколько лет назад при пивоварении происходило образование нитрозаминов при просушке проросшего ячменя, когда зерно непосредственно соприкасалось с пламенем. При тщательной защите просушиваемого материала от прямого воздействия пламени содержание нитрозаминов в ходе брожения было доведено до незначительных следов.

6.3. Консервирование и упаковка продуктов

Вопросы консервирования и упаковки продуктов, в отличие от проблем их производства, все больше выходят на передний план с ростом численности населения городов, поскольку отдаленность потребителей от мест производства продуктов заставляет задумываться о сохранности и возможностях доставки продуктов. Здесь будут рассмотрены некоторые возможности решения этой проблемы.

Распространенным консервирующим агентом служит сложный эфир *n*-гидроксибензойной кислоты

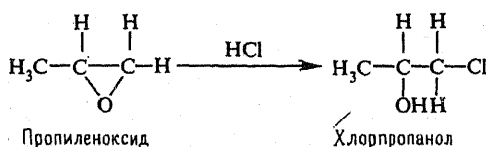


Чаще всего применяют метиловый и пропиловый эфиры, которые обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами. Продукты питания должны содержать не более 0,1% эфира. Консерванты, обладающие благодаря наличию фенольной группы высоким консервирующим эффектом, оказывают и определенное побочное физиологическое действие на человека. Отмечается дурманящее (анестезия) локальное действие, расширение сосудов, появление судорог. Не следует, однако, переоценивать опасность применения этих средств консервирования.

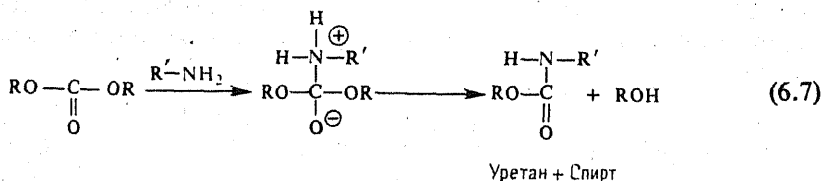
Сложнее обстоит дело с сернистой кислотой, точнее с солями, которые выделяют сернистую кислоту. Сернистую кислоту используют для придания устойчивости винам, ее добавка в количестве до 20 мг/л уже препятствует образованию плесени. При концентрации сернистой кислоты более 40 мг/л (для индивидуумов с повышенной чувствительностью 25 мг/л) она может вызывать головную боль. Допустимая граница добавления сернистой кислоты для сохранения вин составляет 30 мг/л, т.е. выходит за пределы воздействия при повышенной чувствительности к ней. Большие

количества сернистой кислоты можно встретить в молодых несозревших винах (типа божоле). Запрещено повышать стойкость мяса и рыбы с помощью сернистой кислоты (сернистая кислота устраняет гнилостный запах мяса, даже если начался микробиологический процесс его разложения).

Для сохранения продуктов используют их обкуривание с помощью пропиленоксида, который с небольшими количествами HCl образует хлорпропанол, оказывающий на некоторые виды бактерий мутагенное действие.



Изъятый из употребления с 01.01.1978 года диэтиловый эфир угольной кислоты (диэтоксикетон) с первичными или вторичными аминами дает уретаны, обладающие канцерогенным действием:



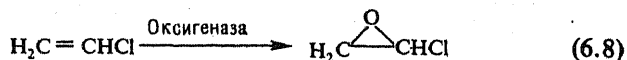
Подобные процессы могут идти в винах и жидких продуктах питания. В качестве замены этого консерванта был предложен диметилдикарбонат, не обладающий канцерогенным действием. Последний, однако, несмотря на всю эффективность его действия при холодной стерилизации, был встречен с осторожностью и запущен в производство продуктов питания только после прохождения всего комплекса испытаний.

При консервировании продуктов питания ни в коем случае нельзя использовать антибиотики. Если добавка антибиотиков и не принесет прямого ущерба здоровью, то они создадут благоприятную среду для выращивания различных видов устойчивых к антибиотикам микроорганизмов. Устойчивость к антибиотику может передаваться от одного вида бактерий к другому, как это имеет место при так называемой устойчивости к антибиотику, обусловленной плазмидами; при этом возможно также, несмотря на все

попытки стерилизовать продукты питания, появление устойчивой патогенной микрофлоры, что сужает возможности применения антибиотиков для лечения человека.

Во многих странах для стерилизации пищи и консервирования используют гамма-излучение. Для стерилизации, например, цыпленка требуется доза облучения 300 000 рад. При облучении в продуктах не образуется никаких радионуклидов в обнаруживаемых количествах, и метод можно считать совершенно безопасным. Правда, необходимо учитывать, что при облучении происходит некоторое уменьшение количества витаминов. Кроме того, γ -излучение вызывает образование высокоактивных OH^\bullet -радикалов, которые реагируют с ферментами и нуклеиновыми кислотами, т.е. обладают мутагенным действием. Недаром применимость этого метода оспаривается и в ФРГ он до сих пор еще не принят.

Загрязнения пищевых продуктов могут быть вызваны не только при консервировании, стерилизации и других методах обеспечения их сохранности. Вредные вещества могут содержаться и в упаковочном материале. К ним относятся пластификаторы пластмасс (гл. 5) и незаполимеризованный мономер винилхлорид в поливинилхлориде. В организме винилхлорид под действием оксигеназы превращается в хлорэпоксидэтилен, обладающий канцерогенным действием



В настоящее время удалось значительно снизить содержание винилхлорида в поливинилхлориде. Кроме того, в ФРГ поливинилхлорид почти не применяют в качестве упаковочного материала для продуктов питания. Однако в других областях поливинилхлорид находит широкое применение. Поэтому и впредь надо обращать особое внимание на то, чтобы в готовом поливинилхлориде не оставалось следов непрореагировавшего винилхлорида.

Упаковочный материал из бумаги и картона, а также импрегнированный картон содержат нитриты и нитраты, если в эти материалы добавлялся NaNO_3 в качестве наполнителя. Из упаковочного материала соли переходят в пищевые продукты, после чего концентрация нитритов в последних может достигать $14,5\text{--}19$ млн⁻¹, а концентрация нитратов — $1,5\text{--}32\,700$ млн⁻¹. В мясных продуктах, содержащих естественные амины и амиды, особенно при жарении и варке возникает опасность образования нитрозаминов (уравнение 3.16).

В упаковочном материале помимо перечисленных могут находиться и другие вредные примеси, например, фунгициды в бумаге и свинец в металлах и глазурованной керамике. Предстоит еще детально изучить все возможности проникновения следов различных примесей из упаковочных материалов в продукты питания, чтобы предотвратить загрязнение продуктов веществами, вредное влияние которых раньше недооценивалось.

6.4. Токсины грибов и некоторых видов фитопланктона

В то время как загрязнение продуктов питания, возникающее от упаковочного материала или при стерилизации, является достоянием новейшего времени, плесень и бактерии относятся к древнейшим источникам заражения пищи.

С распространением ржи в качестве злаковой культуры выявилась четкая связь с этим распространения эрготизма. Эрготизм возникает при поражении зерна пурпурной спорыньей *Claviceps purpurea* (род грибов), содержащей так называемые эргоалкалоиды (рис. 6.1). Основные признаки этой болезни выражаются в мы-

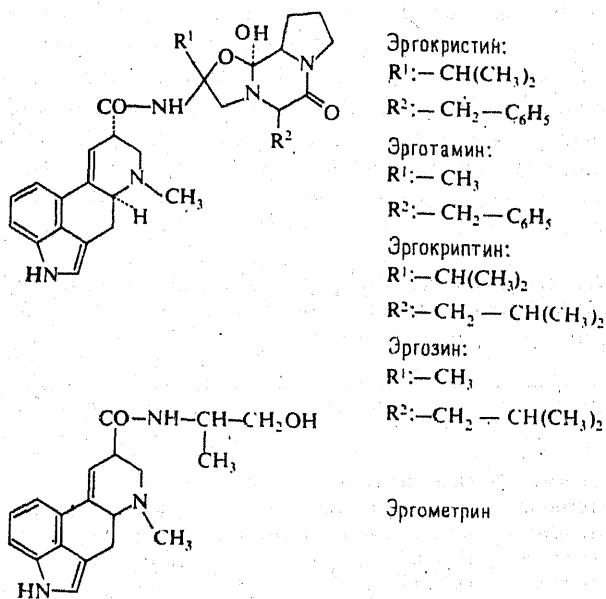


Рис. 6.1. Структура некоторых эргоалкалоидов.

шечной слабости, дрожи и тошноте, головокружениях и горячем бреде. На более поздних стадиях наблюдаются некротические явления и усыхание конечностей.

Активность эргоалкалоидов падает с увеличением длительности хранения зерна, в сухом зерне они постепенно разрушаются. Во избежание поражения спорыньей зараженные зерна, имеющие увеличенный размер, отделяются просеиванием, кроме того выводятся новые сорта, более устойчивые к заражению спорыньей.

Многие виды плесневых грибов содержат вещества, ядовитые для человека, которые объединяют под названием микотоксины. Распознать степень токсичности плесени на глаз невозможно, поэтому любая плесень в продуктах питания должна рассматриваться как потенциально токсичная. В табл. 6.2 приведены отдельные виды плесневых грибов, содержащих микотоксины, а также те продукты питания, в которых эти виды преимущественно появляются. На рис. 6.2 приведены структурные формулы наиболее распространенных микотоксинов.

Большое внимание привлек открытый в Англии в 1960 г. афлатоксин. Жертвой этого микотоксина при использовании зараженного грибом *Aspergillus flavus* корма стали 100 000 индеек, а также множество другой домашней птицы. Это катастрофическое массовое отравление описано в литературе под названием «турецкая Х-болезнь». При изучении причин этого явления выяснилось, что на определенных стадиях развития желтая плесень выделяет токсины, которые вызывают у человека и животных рак печени и почек. По названию плесени, в которой впервые был обнаружен этот токсин, он получил наименование афлатоксин (*Aspergillus flavus Toxi-*

Таблица 6.2. Виды плесневых грибов, в которых образуются микотоксины, и важнейшие продовольственные продукты, служащие питательной средой для них

Вид плесени	Токсин	Питательная среда
<i>Aspergillus flavus</i>	Афлатоксин	Хлеб, овощи, земляные орехи (арахис), мясо, сыр и др.
<i>Aspergillus ochraceus</i>	Охратоксин А	Хлеб
<i>Aspergillus versicolor</i>	Стеригматоцистин	Зерно, бобовые
<i>Bissochlamys fulva</i>	Биссохламиновая кислота	Фруктовые соки
<i>Penicillium citrinum</i>	Цитринин	Рис
<i>Penicillium urticae</i>	Патулин	Солод
<i>Penicillium rubrum</i>	Рубратоксин	Зерно

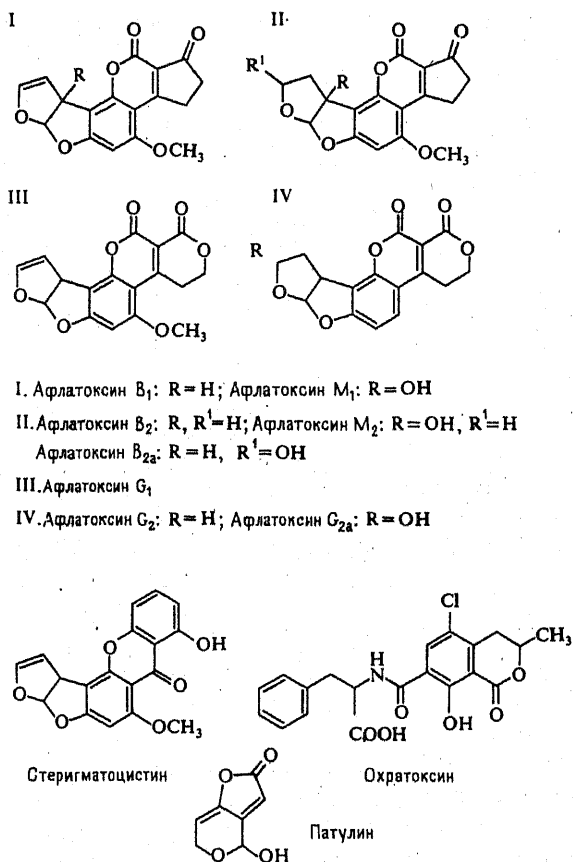


Рис. 6.2. Структура некоторых важнейших микотоксинов [2].

ле). С тех пор были обнаружены восемь форм этого токсического соединения. В ультрафиолетовом свете В-форма имеет синюю окраску, G-форма окрашена в зеленый цвет. М-форма впервые была обнаружена в молоке. Афлатоксин содержится и в других видах плесени, например в *Aspergillus* и *Penicillium* (табл. 6.3), так что продукты питания после заражения плесневым грибом могут стать источником накопления афлатоксина.

Высшая токсичность афлатоксина В₁ была обнаружена в опытах на крысах (ЛД₅₀ 17,9 мг/кг), другие виды афлатоксинов менее ядовиты.

Таблица 6.3. Содержание афлатоксина В₁ в некоторых продуктах питания, зараженных плесенью

Продукт питания	Вид плесени	Содержание афлатоксина В ₁
Выпечка	<i>Aspergillus glaucus</i>	100 мкг/кг
Земляной орех	<i>Aspergillus flavus</i>	1100 мкг/кг
Лесной орех	<i>Aspergillus flavus</i>	20 мкг/ядро
Апельсины	<i>Penicillium expansum</i>	5—50 мкг/кг
	<i>Penicillium citromyces</i>	
Лимоны	<i>Penicillium digitatum</i>	20—30 мкг/кг
Персики	<i>Aspergillus niger</i>	5 мкг/кг
Сало	<i>Aspergillus flavus</i>	100—5000 мкг/кг
Томатный сок	<i>Aspergillus flavus</i>	20 мкг/кг
Белый хлеб	<i>Penicillium glaucum</i>	20 мкг/кг
Домашний хлеб	<i>Aspergillus glaucus</i>	10 мкг/кг

Поскольку афлатоксины могут связываться с белками, аккумулируются они в продуктах питания, изготовление которых связано с концентрированием белков, например при изготовлении сыра из молока. Взаимодействие с белками, видимо, является и заключительной реакцией физиологического действия токсинов, так как при этом афлатоксины отлагаются на хроматине (хромосомы), что приводит к нарушению генной активности. С этим эффектом связано и канцерогенное действие афлатоксинов.

Для защиты от афлатоксинов и других микотоксинов необходимо воспрепятствовать образованию плесневых грибов на продуктах питания, так как афлатоксины устойчивы к действию температуры и не разрушаются при кипячении, поджаривании, а также при обработке в автоклаве. Поскольку оптимальные условия развития афлатоксина и других видов плесени, содержащей токсин, лежат при температурах около 30°C и относительной влажности воздуха 75%, необходимо, чтобы продукты питания хранились при иных условиях. Лучше всего сохранять продукты питания в сухом воздухе при температурах ниже 10°C. Лучшие условия хранения в вакууме при температурах около 5°C.

Грибы, паразитирующие на растениях, как правило, не оказывают большого влияния на здоровье человека. Грибы вида *Ustilaginales* поражают колосья зерновых и початки кукурузы. Зараженная растительность вызывает у рогатого скота и других домашних животных колики, паралич, преждевременные выкидыши, в то время как человек почти не ощущает действия этих токсинов.

К продуктам питания относят и питьевую воду. Питьевая вода

может быть заражена токсинами различных водорослей, в том числе образующих фитопланктон. Заражение воды происходит в результате массового развития водорослей, выделяющих токсины, в тех водоемах, где производится забор питьевой воды. Токсины некоторых видов фитопланктона могут попасть в организм человека вместе с теми обитателями вод (моллюсками, устрицами и разными видами рыб), которые питаются либо планктоном, либо другими его потребителями. Животные, питающиеся водорослями, могут накапливать токсины фитопланктона в значительных количествах, и при употреблении их в пищу в организме человека вскоре могут накопиться опасные концентрации. Массовый рост водорослей осуществляется в результате эвтрофикации — процесса, идущего не только в пресных водах, но и на побережье океанов. Чтобы предотвратить опасность отравления токсинами фитопланктона, местные администрации пытаются запретить сбор моллюсков и других его потребителей в прибрежных водах в период массового роста водорослей. При заборе питьевой воды необходимо обращать внимание на то, чтобы он производился не в тех верхних слоях водохранилищ, где наблюдается массовый рост водорослей. Образование фитопланктона как в пресной, так и соле-

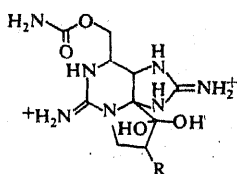
Таблица 6.4. Некоторые виды фитопланктона, образующие токсины

Планктон	Распространение	Токсин	Действие
<i>Cyanophyceae</i>			
<i>Microcystis aeruginosa</i>	Водоемы	Микроцистин	Гепатотоксическое
<i>Anabaena flos-aquae</i>	Водоемы	Анатоксин А	Нейротоксическое
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	Водоемы	Сакситоксин	Нейротоксическое
<i>Lyngbya gracilis</i>	Море	Дебромоеплизин-атоксин	Дерматит
<i>Dynophyceae</i>			
<i>Gonyaulax catenella</i>	Море	Сакситоксин	Нейротоксическое
<i>Gonyaulax tamarensis</i>	Море	Сакситоксин, гониаутоксин	Нейротоксическое
<i>Gambierdiscus toxicus</i>	Море	Сигуатера	Нейротоксическое
<i>Haptophyceae</i>			
<i>Prymnesium parvum</i>	Засоленная вода	Примнезин	Нейротоксическое

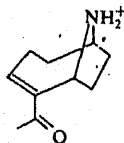
ной воде идет за счет различных видов водорослей (табл. 6.4).

Токсины фитопланктона относятся к различным классам соединений, как видно из рис. 6.3. Токсины фитопланктона вызывают у человека и у животных нервно-мышечные нарушения, затруднения дыхания и повреждения печени. С биохимической точки зрения эти вещества блокируют передачу нервных сигналов (рис. 6.4).

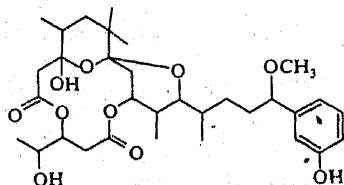
Лучшая защита от токсинов фитопланктона заключается в предотвращении массового роста водорослей. Поэтому надо тщательно следить за тем, чтобы как внутренние воды, так и морское побережье не подвергались эвтрофикации, т.е. загрязнению веществами, которые создают питательную среду для водорослей. Для этого надо вести контроль за экономным расходом удобрений, а также за возможно более полной очисткой всех сточных вод (разд. 3.4). При очистке вод особое внимание следует уделять удалению из воды фосфатов и нитратов — двум этапам очистки, которым до сих пор не придавалось должного значения (разд. 3.4.2).



Сакситоксин R=H
Гониутоксин R=OH



Анатоксин А



Дибромо-аплизиатоксин

Рис. 6.3. Структура некоторых токсинов фитопланктона [14].

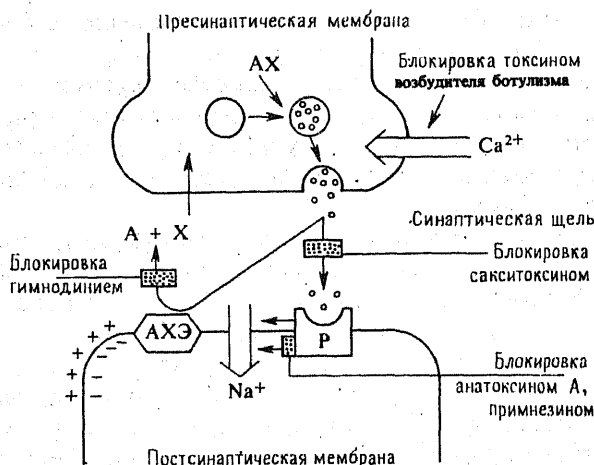


Рис. 6.4. Подавление переноса сигналов между нейронами под действием токсинов [14].

В нервной системе сигналы, раздражающие нейроны, передаются электрическим импульсом с определенной разностью потенциалов. В передаче этого импульса между нервными окончаниями участвуют определенные вещества — медиаторы (в данном случае ацетилхолин, АХ), которые диффундируют из пресинаптической области в постсинаптическую. Эти вещества активизируют деятельность специфических рецепторов (Р), в результате чего возникает поток ионов Na⁺, изменяющий потенциал. Продолжительность возбуждения рецепторов ограничивается ферментами (в данном случае ацетилхолинэстеразой АХЭ): продукты расщепления медиатора (А + Х) ресорбируются пресинаптической мембраной. Различные токсины препятствуют передаче сигнала, ограничивая диффузию медиатора, блокируя действие рецептора Р или процесс расщепления медиатора ферментом (АХЭ).

6.5. Токсины природного происхождения в растительной пище

Токсичные для человека вещества попадают в продукты питания не только за счет микроорганизмов или в результате антропогенной деятельности, гораздо чаще их вырабатывают сами растения. Здесь речь идет не о следовых количествах, как, например, в случае цианосодержащих гликозидах, встречающихся во многих сортах пшеницы и не оказывающих вредного действия на организм даже при частом употреблении изделий из пшеничной муки. Имеются в виду такие вещества, содержащиеся в растениях, кото-

рые при систематическом употреблении последних в пищу могут нанести значительный вред организму.

Так, например, зеленые бобы (*Phaseolus vulgaris* и *coccineus*) содержат токсичные белки, которые могут вызвать у человека кровавый понос и судороги. В результате подобных интоксикаций возникает гипокалиемия, что можно установить с помощью электроэнцефалограммы.

Стручковые растения часто содержат лектины (фитохемагглютинины), которые агглютинируют эритроциты. Высшей токсичностью обладают лектины касторовых бобов. При попадании лектинов в организм наблюдается ожирение печени.

Стручковые, сладкий картофель (*Ipomoea batatas*), картофель (*Solanum tuberosum*) и красная свекла (*Beta vulgaris* ssp. *rapacea* var. *conditiva*) содержат вещества, ингибирующие синтез белков, в частности трипсина. Общее воздействие выражается в снижении активности аминокислот, участвующих в синтезе белков организма.

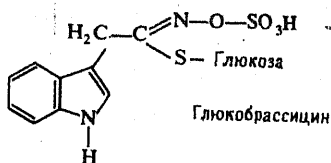
Лектин и другие вещества, препятствующие синтезу белков в организме, в свою очередь относятся к белкам или содержат компоненты последних. Следовательно, при нагревании их биологическая активность понижается, либо утрачивается полностью. Это означает, что при кипячении в воде токсические свойства перечисленных выше овощей в значительной степени исчезают.

Сахарная свекла (*Beta vulgaris* ssp. *rapacea* var. *altissima*), спаржа (*Asparagus officinalis*), шпинат (*Spinacia deracea*) и красная свекла содержат сапонины — вещества, относящиеся к гликозидам (не содержащим азота) и обладающие ярко выраженной склонностью к пенообразованию в водных растворах. Обычно они мало сорбируются в кишечнике, но если последний воспален или сильно раздражен, например из-за чрезмерного приема слабительных средств, то сорбируемость сапонинов может значительно увеличиться. При проникновении в кровь сапонины могут реагировать с мембранами эритроцитов и сделать их проницаемыми для гемоглобина (это явление* носит название гемолиза.) В результате гемоглобин выделяется вместе с мочой, могут также наблюдаться желтуха и нарушение кровообращения.

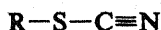
Практически все виды капусты (*Brassica*) содержат тиогликозиды, особенно глюкобрассицин — биологически неактивное веще-

* То есть выход гемоглобина в окружающий раствор. — Прим. перев.

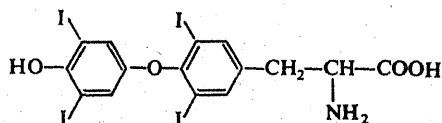
ство фитогормона 3-индолилуксусной кислоты:



Общим для всех этих веществ является расщепление под действием ферментов с образованием тиоцианатов:



Эти соединения препятствуют образованию гормона щитовидной железы тироксина, что с течением времени приводит к возникновению базедовой болезни. Эта болезнь раньше часто наблюдалась у работающих на капустных плантациях (ФРГ). Некоторые другие компоненты растений могут непосредственно вступать во взаимодействие с иодом в щитовидной железе, уменьшая тем самым возможность образования тироксина. К ним принадлежат вещества, извлекаемые из красной кожицы земляных орехов (*Arachis hypogaea*), кресс-салата (*Lepidium sativum*), а также, видимо, в обычном луке (*Allium cepa*) и лесных орехах (*Juglans regia*). Воздействие этих растений, провоцирующее развитие базедовой болезни, можно нейтрализовать, увеличивая поступление иода в организм, например с помощью йодированной пищевой поваренной соли.

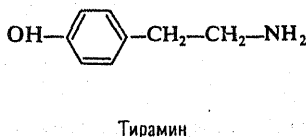
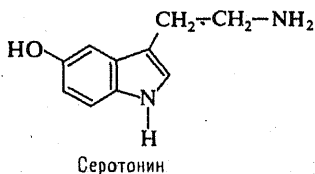


Тироксин

Ревень (*Rheum spec.*), шпинат (*Spinacia oleracea*), сельдерей (*Apium graveolens ssp. dulce*) и свекла (*Beta vulgaris ssp. rapacea var. conditiva*) содержат щавелевую кислоту и антрахинон. Эти соединения при неумеренном употреблении растений в пищу могут вызвать заболевания почек и коллапс кровообращения.

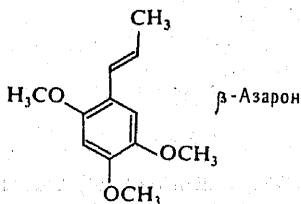
Во многих продуктах питания содержатся амины биогенного характера, т.е. такие амины, которые служат для передачи нервных импульсов (см. рис. 6.4). К подобным веществам относится

серотонин из бананов, лесных орехов и томатов, а также тирамин, содержащийся, в частности, в больших количествах в сыре. Важное физиологическое действие этих аминов заключается в том, что



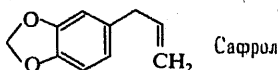
они повышают кровяное давление. У здоровых людей это практически остается незамеченным, но при повышенном кровяном давлении биогенные амины могут вызвать отрицательную реакцию, противодействуя терапевтическим препаратам, которые призваны снижать кровяное давление. Уже 20 г сыра, содержащего большие количества тирамина, могут значительно повысить кровяное давление. Тирамин также содержится в винах, особенно в кьянти, в меньших количествах в белых винах, а также в дрожжевом экстракте.

Некоторые составные части растений проявляют канцерогенные свойства. Так, например, эфирное масло три- и тетраплоидных разновидностей айра (*Acorus calamus*) при опытах на животных вызывали раковые заболевания. Этот эффект вызывает β -азарон, отсутствующий в диплоидной разновидности айра, которую поэтому только и можно использовать для изготовления микстуры при желудочных заболеваниях или в качестве вкусовой приправы.



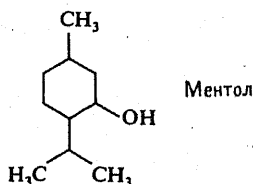
Сравнительно слабо выраженными гепатоканцерогенными свойствами обладает сафрол. Это вещество в особо больших количествах содержится в фенхеле (*Sassafras albidum*), сравнительно в небольших количествах в анисовом, камфарном и коричном маслах, а также в мускатном орехе (*Myristica fragans*). Вследствие характерного запаха, сходного с запахом фенхеля, сафрол раньше ча-

сто употреблялся в качестве ароматизирующей добавки, сейчас он из обращения изъят.

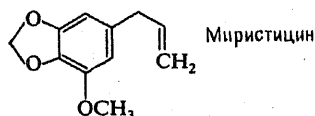


Эфирные масла из цедры лимонов и апельсинов могут вызывать головную боль, сильную заторможенность и воспаление кожи. Кроме того, эти масла обладают коканцерогенным действием. Поэтому рекомендуется очень ограниченно пользоваться этими маслами в качестве пищевых приправ и при регулировании пищеварения. Максимальная суточная доза составляет около 1 г.

Даже мятное масло, главным компонентом которого является ментол, в больших количествах может оказывать дурманящее действие, вызывать чувство холода и сердцебиение.

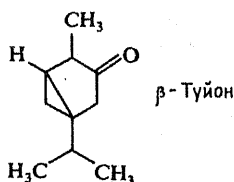


Специфичный токсин содержится в мускатном орехе, важнейшим активным началом которого служит миристицин.

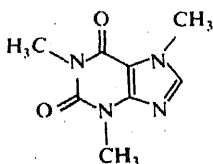


Этот токсин вызывает галлюцинации, кроме того он также вызывает сердцебиение, повышенное кровяное давление и другие симптомы отравления. Благодаря своему слабонаркотическому действию мускатный орех может использоваться как успокаивающее средство, однако его токсичность достаточно велика: уже половина ореха может вызвать признаки отравления. Поэтому при использовании мускатного ореха его количества необходимо строго дозировать. В первую очередь мускатный орех используют в кулинарии, находит он применение и как средство от колик, в любом случае употребляемое количество не должно превышать 0,3 г.

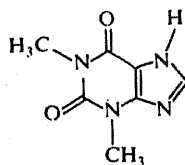
В эфирных маслах полыни *Artemisia absinthium* содержится туйон. В больших количествах этот терпен вызывает расстройство центральной нервной системы, эпилептические припадки, потерю сознания и, наконец, смерть. Вино вермут содержит туйон в концентрации 0,015—0,97 мг/л, которая считается безопасной для здоровья. При изготовлении абсента с большим содержанием алкоголя хорошо растворимый в этаноле туйон в большем количестве переходит в раствор. Содержание туйона в эфирных маслах полыни составляет 3—12%. Изготовление и продажа абсента в большинстве стран запрещена.



Теofilлин и кофеин из чая (*Camellia sinensis*) и кофе (*Coffea arabica*) действуют на центральную нервную систему, поднимая настроение, вызывая легкую эйфорию.



Кофеин



Теofilлин

На большинство людей кофе оказывает более сильное действие, чем чай. В небольших количествах кофеин усиливает кровообращение и оживляет умственную деятельность. В больших дозах он вызывает возбуждение, бессонницу и сердцебиение, возможна также некоторая аритмия сердечной деятельности. Кофеин в чистом виде в дозах не более 100 мг (это соответствует одной чашке кофе) применяют в качестве терапевтического средства при головной боли и мигрени. Повышенными дозами кофеина считают 1 г и выше, летальная доза составляет около 10 г.

Приведены многочисленные примеры токсинов природного происхождения, содержащихся в растениях, которые идут в пищу

или употребляются в качестве приправ. Это говорит о том, что стол должен быть по возможности разнообразным, чтобы избежать опасностей, которые возникают при чрезмерном употреблении какого-либо одного продукта. Эти примеры говорят и о том, что природным токсинам следует уделять особое внимание, так как теперь к их действию на человека добавляется и действие токсинов антропогенного происхождения.

7. Токсичность предметов потребления

Многие предметы повседневного потребления могут оказать на человека токсическое действие либо непосредственно, либо потому, что они входили в контакт с токсичными веществами. Многие предметы загрязняют природную среду косвенным путем, потому что при их изготовлении использовались или получались вещества, вредные для человека и природной среды. Образующиеся отходы удаляются с трудом, оставаясь при этом обычно неизвестными для потребителя. Каждое законченное изделие должно иметь как бы «родословную», чтобы на последнем этапе, получив готовый продукт, можно было судить о его «экологичности». В качестве примера можно привести диоксид титана, который используется в качестве белил, при изготовлении зубных паст и т.п. При изготовлении диоксида титана накапливаются большие количества разбавленной серной кислоты, которую затем после дополнительного разбавления сливают в Северное море и Атлантический океан, нанося урон всем морским обитателям (см. разд. 3.3.3). В борьбе за жизненное пространство человек для устранения конкурентов, которых с антропоцентрической позиции считает вредителями, создает ядовитые препараты, обычно не обладающие настолько специфическим действием, чтобы избирательно уничтожать только вредителей. Эти средства борьбы с вредителями, или пестициды, в большинстве случаев применяются одновременно с заготовкой сельскохозяйственной продукции или закладкой ее на хранение. Поэтому обращение с подобными препаратами представляет большую проблему.

7.1. Средства борьбы с вредителями и возбудителями болезней сельскохозяйственных растений

7.1.1. Химическая классификация

Средства защиты растений и средства борьбы с вредителями относятся к самым разным классам химических соединений. Обычно средства борьбы с вредителями и возбудителями болезней сельскохозяйственных растений разделяют на такие группы: акарициды (против клещей), бактерициды (для защиты от бактериальных заболеваний), фунгициды (для защиты от грибковых заболеваний и от плесени), гербициды (для уничтожения сорной и ядовитой растительности), инсектициды (для уничтожения вредных насекомых), моллюскициды (для защиты от улиток), нематоциды (для защиты от вредных нематод, круглых червей), родентициды (для борьбы с вредными грызунами). Часто к этой классификации причисляют и регуляторы роста растений, которые, как правило, укорачивают стебли и побеги, снижая темпы роста. Различия в химической природе пестицидов наглядно видны из табл. 7.1, где приведены некоторые представители трех важнейших групп: гербицидов, фунгицидов и инсектицидов. Столь большое

Таблица 7.1. Химическая классификация некоторых средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями

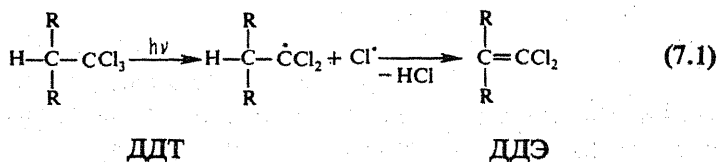
Пестицид	Пример	Химическая классификация
Гербициды	2,4,5-Т	Хлорфеноксикарбоновая кислота
	ДНОХ	Нитрофенол
	Бетанал	Карбамат, тиокарбамат
	Диурон	Производное мочевины
	Пирамин	Пиридазинон
	Атразин	Триазин
	Дейкуат	Дипиридил
	Дитан	Дятиокарбамат
Фунгициды	Ортоцид	Тиофаламид
	Квинтоцен	Хлорбензол
Инсектициды	Альдрин	Хлорированный нафталин
	Хлордан	Хлорированный индан
	ДДТ	Хлорированный дифенил
	Линдан	Хлорированный циклогексан
	Тиодан	Хлорированный дициклогептесульфит
	Паратион	Эфир тиофосфорной кислоты

разнообразие органических соединений становится понятным, если учесть, что средства борьбы с вредителями предназначены для воздействия на самые различные организмы, обладающие разными строением и механизмом обмена веществ.

7.1.2. Примеры абиотического и биотического разрушения пестицидов

Попавшие в природную среду пестициды могут разрушаться как абиотическим, так и биотическим путем. В первом случае превращение пестицидов осуществляется за счет фотохимических реакций, окислительно-восстановительных реакций и гидролиза. При биотических (под действием ферментов) превращениях особое значение имеют реакции окисления, восстановления, гидролиза, сопряжения и разрыва углеродных цепей, например при β -окислении. В дальнейшем будут вкратце рассмотрены реакции этих типов.

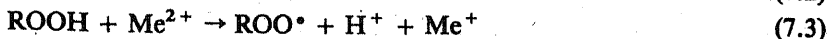
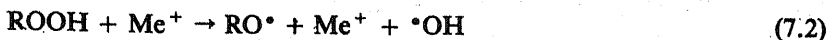
В фотохимических реакциях особо важную роль играют реакции под действием обладающих наибольшей энергией УФ-лучей. При поглощении веществом УФ-излучения часто происходит гомолитическое расщепление связи C—Cl, которое сопровождается другими реакциями. Образующиеся при этом радикалы могут дальше взаимодействовать с галогенами, водой или другими донорами протонов, как это видно на примере ДДТ:



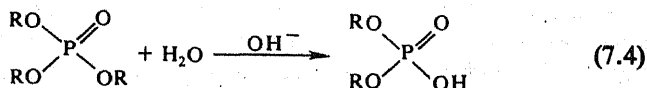
Эта реакция вблизи от земной поверхности протекает в незначительной степени, так как для ее осуществления требуется УФ-излучение с длиной волны больше 290 нм, а интенсивность этих лучей около земли крайне невелика. При взаимодействии пестицидов, содержащих в своем составе ароматические компоненты, с соответствующими твердыми веществами или растворителями область поглощения УФ-лучей сместится в длинноволновую область (батохромный сдвиг), что обеспечивает достаточную интенсивность околоземного длинноволнового излучения.

Среди окислительно-восстановительных реакций более заметную роль играют реакции окисления, так как они катализируются ионами

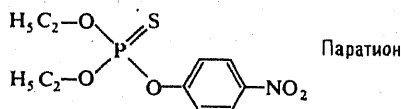
тяжелых металлов, которые в настоящее время широко распространены в экосфере. При этом образуются органические радикалы, которые в дальнейшем могут вступать в разнообразные реакции:



В реакции гидролитического разложения в первую очередь вступают сложные эфиры карбоновых и фосфорной кислот. Среди средств борьбы с сельскохозяйственными вредителями все большее значение приобретают сложные эфиры фосфорной кислоты. В первую очередь речь идет о тризамещенных фосфатах; в присутствии ионов OH^- эти фосфаты переходят в двузамещенные фосфаты:



Двузамещенные фосфаты в дальнейшем подвергаются гидролизу в кислой среде. При этом четко проявляется тенденция к замедленному ходу гидролиза у таких тиофосфатов, как паратион, систокс и малатион.



Этот замедленный гидролиз, однако, не характерен для тиоловых эфиров. Но тиофосфаты значительно чаще используются в качестве пестицидов, чем легкогидролизующиеся тиоловые эфиры. Поэтому следует учитывать то, что биотический распад пестицидов протекает медленно, а значит, вредное воздействие на природную среду осуществляется длительное время.

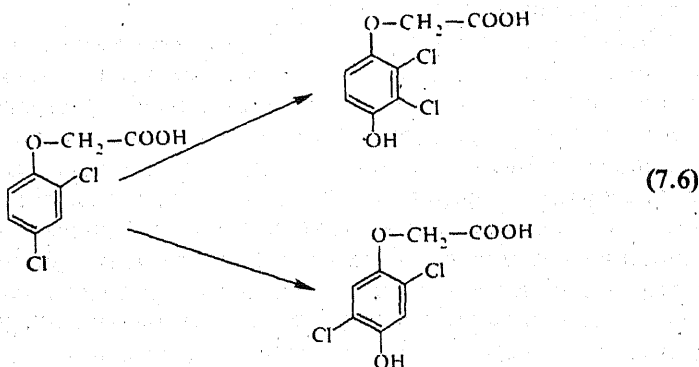
Биотические процессы распада протекают значительно быстрее, чем абиотические, как это видно из разд. 4.3. Скорость распада зависит от концентрации ферментов, т.е. от количества микроорганизмов, подлежащих обработке соответствующим пестицидом. Как правило, процессы метаболизма в организмах теплокровных животных осуществляются быстрее, чем в организмах, не имеющих собственной системы терморегуляции.

Большую роль в разрешении загрязняющих веществ имеют процессы окисления. Катализаторами этих процессов служат ме-

нее специфичные смеси ферментов — оксигеназ и дегидрогеназ. Подобные реакции не сводятся только к введению спиртовых групп в углеводороды, например, по схеме:



Возможно также окисление спиртов в альдегиды и альдегидов в карбоновые кислоты. При окислении двойной связи $-C=C-$ образуются эпоксиды (уравнение 6.8). При гидролизе ароматических соединений возможно перемещение заместителей в ядре, как, например, у 2,4-дихлорфеноксисукусной кислоты (2,4-Д) (уравнение 7.6).



Среди реакций восстановления можно назвать превращение кетонов во вторичные спирты и нитросоединений в амины.

Среди процессов биотического распада особое значение имеют реакции окисления и восстановления, ведущие к образованию соединений с повышенной растворимостью в воде, например, соединений с гидроксильными группами. Эти метаболиты легко выводятся из многоклеточных организмов, в том числе и человека через специальные органы и выходят из обмена веществ организма. Таким образом возможно освобождение организма от ядовитых веществ, если даже сами метаболиты остаются токсичными.

При ферментативном гидролизе распад сложных эфиров протекает так же, как и при абиотическом гидролизе (уравнение 7.4). Расщепление сложных эфиров осуществляется только специфически действующими ферментами.

Реакции конъюгации представляют собой процессы, при которых первичные метаболиты посторонних для организма веществ соединяются с эндогенными продуктами обмена веществ в орга-

низме (ацетатами, аминокислотами, углеводами, а также сахарными кислотами). Эти процессы у человека и животных протекают главным образом в печени. Образующиеся продукты (конъюгаты), как правило, легче выводятся из организма. Реакции конъюгации катализируются трансферазой.

7.1.3. Токсичность

Токсическое действие препарата по борьбе с вредителями или любого другого ксенобиотика* осуществляется лишь при определенных условиях.

Прежде всего препарат должен проникнуть в клетку организма и достигнуть в ней определенной концентрации, которая превышает предел его токсического воздействия. При распределении препарата по всему организму этот предел может быть выражен отношением массы препарата к массе всего организма в мг/кг. Концентрация препарата в клетке определяется такими факторами, как его содержание в окружающей среде, скорость сорбции, метаболизм и скорость выведения. Наряду с этими факторами необходимо учитывать также возможность накопления в организме посторонних веществ и без процессов метаболизма, например при отложении в жировых тканях. Такие биологически неактивные депоненты при распаде жиров вновь могут увеличить активную концентрацию посторонних веществ в организме.

Попавшее в организм постороннее вещество, как правило, становится физиологически активным только в том случае, если оно предварительно соединится с рецептором (за исключением веществ, обладающих осмотической активностью). В качестве рецепторов могут служить белки мембран, ферменты и другие белки, способные встраиваться в биологические процессы, например тубулин, актин и миозин.

Применяя эти критерии к средствам защиты растений, в первую очередь рассматривают усвояемость препаратов растениями. При этом основное значение имеет количество этих препаратов, попадающих непосредственно в продукты питания. Количества пестицидов, попадающих в организм человека косвенным путем (через воздух, воду и другие источники), установить трудно.

* Ксенобиотик — постороннее природной среде вещество. — *Прим. перев.*

Механизм расщепления пестицидов в организме во многих случаях остается неустановленным. Основные данные относятся к накоплению препаратов в жировых клетках и материнском молоке.

Отсутствуют достоверные данные о восприимчивости клеток к действию отдельных препаратов. Например, действие гербицидов на те или иные объекты совершенно отличается от их действия на человека, а действие многих инсектицидов на человеческий организм и на насекомых принципиально одинаково.

Инсектициды на основе хлорорганических соединений проникают в организм человека через пищеварительный тракт или кожу, если они применялись в растворенном виде. При этом мембраны нервных клеток располагаются так, что сохраняется проницаемость для осмотического переноса потока ионов Na^+ . Нарушенный действием пестицидов потенциал покоя после возбуждения либо совсем не возвращается к исходному значению, либо снижается частично. Таким образом, хлорорганические соединения изменяют возбудимость нервных клеток. Сначала при этом повреждаются моторные нервные пути, а затем при более высоких концентрациях и сенсорные нейроны. У человека воздействие пестицидов наблюдается только при попадании в организм значительных количеств пестицидов, следовые количества не оказывают заметного действия. Однако надо относиться с осторожностью к попаданию в организм даже следовых количеств хлорорганических соединений, так как они могут накапливаться и вступать во взаимодействие с другими чужеродными веществами.

Алкилфосфаты являются сильными ингибиторами ацетилхолинэстеразы (рис. 6.4). Это влияет на передачу (раздражающего сигнала к нервным окончаниям) с ацетилхолин-рецептором. Снижение активности фермента приводит к накоплению ацетилхолина, что в свою очередь вызывает появление таких болезненных признаков, как слюноотечение, отек легких, колики, понос, тошнота, ухудшение зрения, увеличение кровяного давления, мышечные спазмы и судороги, нарушение речи, паралич дыхательных путей и др. Подобную клиническую картину могут дать фосфаты и карбаматы при случайном или намеренном превышении доз.

Гербициды оказывают на человека совершенно другое физиологическое действие, чем на растения. Так, 2,4-дихлорфеноксиуксусная кислота (2,4-Д) и 2,4,5-трихлорфеноксиуксусная кислота (2,4,5-Т) обладают гербицидными свойствами в меньшей степени, чем сопутствующий в качестве примесей тетрахлордиоксибензодиоксин (ТХДД) (гл. 5), обладающий высокой токсич-

ностью. Токсичность этого вещества в 500 000 раз выше, чем токсичность самого гербицида и если даже его содержание в гербициде будет составлять 0,005 мг/кг, то все равно эту концентрацию нельзя будет считать полностью безвредной, так как ТХДД в природной среде отличается исключительной устойчивостью.

Дипиридилы, например паракват, уже при внешнем контакте с кожей вызывает пузыри и язвы. При попадании внутрь организма дипиридил повреждает почки и печень, а затем вызывает фиброзные изменения легких, приводящие к смертельному исходу. Из-за высокой токсичности дипиридилы требуют крайне осторожного обращения.

7.1.4. Определение предельных концентраций

При рассмотрении веществ, оказывающих вредное воздействие на организм человека, встает вопрос о количественной оценке этого эффекта, т.е. об определении степени токсичности. Простейшей оценкой в данном случае является величина ЛД₅₀, указывающая концентрацию в мг препарата на 1 кг массы подопытного организма, когда смертность среди подопытных достигает 50%. Строго говоря, эта величина имеет значение только для опытов на животных. Но тем не менее она позволяет делать выводы о сравнительной токсичности отдельных препаратов.

Для оценки токсичности пестицидов в продуктах питания используют так называемую «суточную допустимую дозу» (Д_{сут}), которая выражается в мг/кг и обозначает то количество препарата, которое можно принимать ежедневно внутрь в течение всей жизни, не испытывая при этом никаких болезненных симптомов. Эти нормы устанавливаются после опытов над двумя видами животных в течение всей их жизни, а также над двумя поколениями их потомства. Высшая доза, которая в этих экспериментах не вызвала никаких заболеваний, получила название «концентрация нулевого воздействия» (КНВ; no effect level — *англ.*). Эти нормы нельзя безоговорочно распространять на человека, так как у подопытных животных, даже если это млекопитающие, физиологические особенности обмена веществ иные, чем у людей. Для того чтобы полученные опытные данные можно было использовать вполне надежно, значение КНВ делят на 100, получая таким образом «суточную допустимую дозу» для человека:

$$D_{\text{сут}} = 0,01 \text{ КНВ}$$

Для установления максимально допустимых концентраций пестицидов в различных продуктах питания необходимо знать, какие количества продуктов питания употребляются в пищу ежедневно. Далее нужно знать для расчета дозы массу тела потребителя. Для пестицидов суточная допустимая доза потребления $D_{\text{сут, пестиц}}$ может быть определена в мг/кг следующим образом:

$$D_{\text{сут, пестиц}} = \frac{D_{\text{сут}} \cdot (\text{масса тела})}{\text{Суточное потребление пищи (кг)}}$$

При этих расчетах необходимо учитывать специфику потребления пищи в различных частях нашей планеты, и их следует применять строго дифференцированно. Для эскимоса, питающегося в основном рыбой, суточная допустимая доза пестицидов будет иметь совсем другое значение, чем у китайца, питающегося в основном растительной пищей. Некоторые примеры максимально допустимых количеств пестицидов в продуктах питания приведены в табл. 7.2.

В тех случаях, когда указанные значения не превзойдены, можно считать, что человеческий организм достаточно защищен от действия пестицидов. Но тем не менее остаются некоторые проблемы, которые заслуживают особого внимания. Эти проблемы, в частности, связаны с выведением пестицидов из организма. Так, например, остаются невыясненными физиологические процессы выведения пестицидов через половые железы. Выведение пестицидов через молочные железы также может внушать беспокойство, так как анализ проб показал более чем в 50% завышенное содержание пестицидов в материнском молоке. Нельзя с уверенностью утверждать, в какой степени это превышение нормы представляет опасность для ребенка, поскольку нормы для взрослых в данном случае не могут быть применимы из-за различия возрастных физиологических особенностей. Особая важность этой проблемы связана с тем, что для новорожденных материнское молоко является совершенно необходимым продуктом, без которого взрослые вполне в состоянии обойтись.

Пестициды представляют несомненную опасность для тех экосистем, в которых они находят применение. С уверенностью можно говорить о том, что пестициды оказывают действие на самые разнообразные виды животных, растений и микроорганизмов. Кроме того, в результате применения пестицидов появляются новые формы вредителей, устойчивые к действию средств борьбы

Таблица 7.2. Максимально допустимое содержание пестицидов в продуктах питания

Пестицид	Растительная пища		Другие продукты	
	Норма, мг/кг	Продукт	Норма, мг/кг	Продукт
Альдрин и диездрин	0,1	Чай	0,2*	Мясо, жиры
	0,01	Др. раст. продукты	1,0*	
Токсафен	0,4 0,1	Овощи, фрукты Др. раст. продукты	0,5*	Лосось, осетр,
			0,1*	Угорь, др. виды рыб,
			0,1	моллюски
Хлордан	0,05 0,01	Чай Другие растительные продукты	0,4*	Яйца
			0,05*	Рыба, жиры, молоко
Линдан	2,0 1,5 0,5 0,1	Зеленые овощи Овощи и фрукты, кроме моркови Чай Зерно, картофель, стручковые и др.	0,02	Молоко
			0,01	
			2,0*	Другие продукты животного происхождения
			0,7*	Мясо, жиры, рыба
Метоксихлор	10,0 2,0	Овощи, фрукты Зерно, рапс	0,2*	Дичь
			0,1*	
Паратион и параоксон	0,5 0,1	Овощи, фрукты Другая растительная пища	0,1*	Яйца
			3,0	Мясо, жиры

* Приведенные данные относятся к содержанию в жирах.

с ними. Это заставляет, с одной стороны, создавать новые, более эффективные пестициды, с другой, — применять их в более широком масштабе.

7.2. Препараты для чистки и стирки

С побочным токсическим действием приходится сталкиваться не только в случае пестицидов, но и многих препаратов домашнего обихода. Для удаления старой краски используют протравы (растворители); в этих препаратах помимо дихлорметана часто содержатся фенолы, щелочи и муравьиная кислота. Щелочи и муравьиная кислота могут разъесть кожу. Фенолы также оставляют на коже с трудом заживаемые раны. При повторяющихся попаданиях внутрь организма фенол повреждает почки и печень. Для фенола значение МРК составляет 5 млн^{-1} (об.), значение МИК — $0,05 \text{ млн}^{-1}$. Определенное токсическое действие оказывает и дихлорметан, который вызывает мутагенные изменения микроорганизмов. При длительном вдыхании паров дихлорметана наблюдаются дегенеративные изменения нервной системы. Тем не менее МРК дихлорметана достаточно велика — 100 млн^{-1} (об.), в то же время МИК — 5 млн^{-1} (об.). Особая опасность дихлорметана состоит в возможности образования фосгена COCl_2 при окислении, особенно при наличии открытого пламени. Фосген относится к числу сильнейших ОВ, он вызывает отек легких. При работе с протравами возникает угроза самых разнообразных отравлений, и пользоваться ими можно только в хорошо проветриваемом помещении.

Среди веществ для чистки кухонных плит особую опасность представляют препараты, содержащие гидроксид натрия (едкий натр). При попадании частиц препарата на кожу на ней образуются с трудом заживающие раны. Жидкость для очистки раковин содержит едкий натр в значительных концентрациях, кроме того эти средства могут содержать до 30% нитрита натрия NaNO_2 . В кислой среде образуется азотистая кислота



обладающая сильным мутагенным действием, которая при попадании внутрь организма, например, растворяясь в желудочном соке, вызывает дезаминирование оснований нуклеиновых кислот. Основания, измененные при дезаминировании, при синтезе нуклеиновых кислот вступают в реакции ложного пареообразования. Так, например, при нормальном синтезе цитозин вступает в реакцию пареообразования с гуанином, а после дезаминирования образуется урацил, который образует пару с аденином.

Препараты для чистки туалетов содержат прежде всего сильные кислоты, которые обеспечивают главный эффект очистки. Обычно применяют соляную или сульфаминовую кислоту. Обе кислоты сильно разъедают кожу и слизистые оболочки.

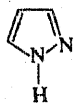
Средства для удаления накипи также в качестве основных компонентов содержат такие кислоты, как соляная, сульфаминовая и муравьиная. При неосторожном обращении можно получить сильные химические ожоги рук. Подобная опасность значительно снижается при пользовании винной или лимонной кислотами. Кроме того, обе последние кислоты безвредны в экологическом отношении, так как в сточных водах они быстро и полностью разрушаются микроорганизмами.

Средства для натирания паркетов обычно в качестве важнейшего компонента содержат бензиновую фракцию с температурой кипения 150—180 °С, вызывающую тошноту, а также раздражение кожи и слизистых оболочек. Возможно также побочное действие, приводящее к воспалению легких и повреждению центральной нервной системы. Хотя наносимый ущерб здоровью представляется совершенно явным, остается невыясненным, связаны ли болезненные явления с непосредственным действием паров бензина или это вторичный эффект.

Аэрозольные баллончики для покрытия обуви и кожаных изделий содержат наряду с органическим растворителем и газом воск и силиконовое масло. После длительного вдыхания аэрозоля могут проявиться затруднения в дыхании, тошнота, головокружение, временная потеря сознания. В отдельных случаях наблюдают посинение губ и отек легких. Правда, нет единого мнения о роли силиконового масла в возникновении этих симптомов.

В моющих средствах в качестве окислительного начала, выделяющего кислород, используют перборат NaH_2BO_4 . Если это вещество по неосмотрительности пользователя попадет в пищеварительный тракт, то оно легко всасывается стенками кишечника, в результате чего возникают физиологические нарушения кровообращения, функции почек и расстройство центральной нервной системы.

В качестве материала оптических осветлителей часто используют соединения пиразола (осветление происходит за счет смещения отраженных УФ-лучей в синюю часть спектра с одновременным ослаблением желтой части)



Пиразол

Некоторые из этих производных известны тем, что они оказывают вредное влияние на кровеносную систему, а в больших концентрациях вызывают судороги и паралич дыхательных путей.

Отбеливатели, используемые при стирке, также могут проявлять токсическое действие, если они содержат гипохлорит натрия NaOCl . Это вещество может вызвать местное раздражение кожи. При содержании в отбеливателях перборатов последние могут оказывать такое же действие, которое было описано выше, когда речь шла о моющих средствах.

7.3. Органические растворители при химической чистке и в составе красок и лаков

При профессиональной химической чистке текстильные материалы обрабатываются органическими растворителями. Наряду с фторхлоруглеводородами используют тетрахлорэтилен (перхлорэтилен), 1,1,1-трихлорэтан, трихлорэтилен и некоторые другие растворители. Несмотря на постоянную регенерацию растворителей после очистки значительное количество их попадает в окружающую среду. Липофильный характер этих соединений приводит к тому, что они накапливаются в жировых тканях живых организмов.

Фторхлоруглеводороды рассматривались в разд. 2.2.9. Другие растворители в известной степени проявляют канцерогенные свойства. Для тетрахлорэтилена некоторые данные были получены после опытов на мышах и крысах. Для человека канцерогенное действие обнаружено не было, но в результате образования радикалов это соединение проявляет токсичность, действуя на печень так же, как тетрахлорэтан (уравнение 5.1, рис. 5.2), кроме того повреждаются почки и центральная нервная система. Тетрахлорэтилен также оказывает токсическое действие на микроорганизмы и другие живые вещества. Это обстоятельство следует иметь в виду хотя бы потому, что период полураспада этого соединения в аэробных условиях составляет девять месяцев.

Из растворителей, используемых при приготовлении лаков и красок, на человеческий организм больше всего действуют толуол, ксилол и другие алкилбензолы. Эти вещества могут вызвать недомогание, тошноту, головную боль, но в отличие от бензола они не обладают канцерогенным действием. Внутри организма быстро гидролизуются, соединяются с серой или глюкуроновой кислотой и отлагаются в почках. Серьезная опасность от этих раство-

рителей исходит в тех случаях, когда они загрязнены бензолом. В больших количествах органические растворители попадают в природную среду, когда они используются при окраске различных строений или нанесении маркировочных знаков на улицах. Испаряясь в воздух, несмотря на плохую растворимость, они вместе с дождями и туманами попадают в воду и почву.

Сильным токсическим действием обладают вещества, служащие для защиты и пропитки древесины. К ним относятся, кроме прочих, фунгициды и инсектициды. В качестве растворителей при защите древесины используют ксилол и бензин, свойства которых уже обсуждались выше. Из растворимых в воде средств защиты древесины важную роль играет динитрофенол. Это соединение хорошо сорбируется в организме, нарушая процесс окислительного фосфорилирования, т.е. препятствуя образованию АТФ при дыхании. Помимо этого эффекта наблюдаются повреждения почек и печени, которые могут закончиться даже летальным исходом. Отмечается также воздействие на центральную нервную систему. При защите древесины также используют пентахлорфенол, свойства которого разбирались в гл. 5.

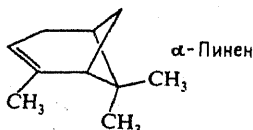
7.4. Косметические и гигиенические средства

Среди косметических и гигиенических препаратов, конечно, реже встречаются токсичные препараты, чем, например, среди хозяйственных средств для чистки. Однако и здесь можно встретить такие вещества, обращение с которыми требует известной осторожности. Наряду с препаратами для пенообразования и консервирования, а также с некоторыми составами, обладающими известной токсичностью, следует привести примеры предметов личной гигиены.

В составах для ванн, пенообразователях и других косметических препаратах для купания могут содержаться такие синтетические моющие средства, как этаноламин $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$. При вдыхании это вещество, слегка пахнущее аммиаком, раздражает дыхательные пути и глаза. При длительном воздействии (более одного часа) происходит покраснение кожи, при этом препарат частично сорбируется на теле. При попадании в рот происходит раздражение слизистых оболочек носоглотки, частично и желудка, если препарат попал туда вместе с водой.

При придании аромата воде для купания и использовании соснового экстракта часто наблюдаются случаи интоксикации. В

хвойном экстракте содержатся характерные для него компоненты — монотерпены, среди которых преобладает α -пинен. При прямом контакте этот терпен раздражает кожу, при длительном соприкосновении образуются «доброкачественные» опухоли. При его вдыхании или при попадании внутрь организма после приема пищи наблюдается недомогание, нервозность, сердцебиение, в тяжелых случаях раздражение почек и воспаление легких.

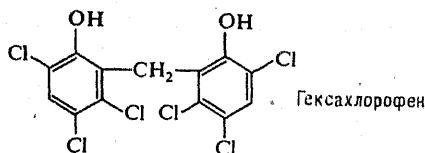


Для химической завивки (перманента) используют меркаптано-вые соединения для создания дисульфидных мостиков в волосах. При этом часто используют тиогликолят аммония ($\text{HSCH}_2\text{COONH}_4$). Уже при небольших концентрациях, около 0,04%, наблюдается раздражение кожи. Однако признаков серьезных недомоганий при этом не наблюдается. При химической завивке и крашении волос часто используют пероксид водорода, который также может вызывать раздражение кожи, а при попадании брызг в глаза — раздражение конъюнктивы. О мутагенном действии H_2O_2 здесь вряд ли приходится говорить, так как при попадании в клетки пероксид водорода разрушается ферментом каталазой.

Большую опасность представляют составы для удаления лака с ногтей, где главными компонентами являются этилацетат ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$) или в редких случаях ацетон (CH_3COCH_3). Этилацетат хорошо сорбируется и затем действует как наркотическое средство. В больших количествах (для ребенка один-два глотка) прием этилацетата грозит смертельным исходом. В то время как этилацетат в организме после гидролиза распадается в печени на CO_2 и H_2O , при попадании в организм ацетона последний на 50% удаляется с мочой. Оставшиеся 50% метаболизируются до формиата и ацетата.

При употреблении пудры на основе талька $\text{Mg}_3(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ попадание ее в рот приводит к затруднению дыхания с синюхой (цианоз) в сочетании с сердцебиением и кашлем. Особенно опасным является систематическое вдыхание пыли талька, после чего на протяжении лет или десятилетий развивается фиброз легких, дегенерация связующих тканей. Это может наблюдаться как при профессиональной необходимости иметь дело с тальком, так и в домашней обстановке при частом употреблении пудры.

Добавляемые к дезодорантам бактерициды подавляют деятельность микроорганизмов, которые, разрушая частицы пота, образуют дурно пахнущие продукты. В этом случае обычно при-



меняют гексахлорофен, который сам не действует на кожу, но может содержать следы ТХДД (гл. 5), который образуется при его синтезе. Таким образом, это соединение следует рассматривать как потенциально токсичное для природной среды.

8. Радиоактивность

Когда в 1896 г. А. Беккерель впервые обнаружил наличие ионизирующих излучений у соединений урана, никто не предполагал об их опасности. Только через полстолетия, после взрывов первых атомных бомб, человечество полностью осознало разрушительную мощь ядерной энергии. Прежде чем говорить о действии этих излучений вкратце рассмотрим само явление радиоактивности.

8.1. Что такое радиоактивность?

Естественная радиоактивность встречается у элементов с атомным номером более 83. Скопление положительных зарядов в атомном ядре делает ядро настолько неустойчивым, что оно испускает либо α -частицы, т.е. ядра гелия (два протона и два нейтрона), либо β -частицы (электроны). При этом атомные ядра приходят в возбужденное состояние и при обратном переходе в нормальное состояние испускают рентгеновские или γ -лучи.

При выбросе ядра гелия (α -лучи) возникает ядро нового элемента, положительный заряд ядра которого меньше на 2 единицы, а масса на 4 единицы меньше первоначального значения. Так, например, при радиоактивном распаде радия образуется радон:



При испускании β -частицы (электрона) из атомного ядра образуется новый элемент, у которого положительный заряд ядра на 1 больше исходного, а масса ядра практически не изменяется. Примером служит изотоп свинца, который превращается в ядро висмута



В результате α - и β -распада родоначальников естественных рядов, т.е. U-238, U-235 и Th-232, сначала образуются нестабильные ядра элементов, которые при дальнейшем распаде образуют ядра новых элементов вплоть до образования стабильной формы.

Ядерное излучение обладает большой энергией. Энергия α -излучения лежит в пределах 4—9 МэВ, β -излучения — 0,5—2 МэВ и γ -излучения — 0,1—2 МэВ.

Высокая энергия ядерного излучения постепенно расходуется при его прохождении через воздух, воду и другие среды при встрече с атомами среды. При каждом столкновении происходит возбуждение атомов среды, ионизация молекул или превращение в другой элемент за счет ядерной реакции. При возбуждении атома электрон электронной оболочки временно переходит на более высокий энергетический уровень, откуда он возвращается в первоначальное положение, выделяя энергию возбуждения. Эта энергия может расходоваться на химические реакции или дать световую вспышку, как это происходит в сцинтилляционных счетчиках. Например, свечением возбужденных молекул азота объясняется светло-синее свечение внутри атомного реактора, заполненного топливными элементами. Если электроны атома выбиваются из электронных оболочек, образуя пару ион⁺ + e^{-} , то имеет место процесс ионизации.

В то время как возбуждение и ионизация происходят достаточно часто, очень редко имеют место превращения ядер, так как для этого необходим контакт бомбардирующей частицы с ядром, размеры которого крайне малы по сравнению с общими размерами атома. В естественных условиях ядерные реакции вызываются нейтронами или ядрами гелия (α -частицы).

Чем больше размеры имеет частица, образующаяся при распаде ядра, тем вероятнее ее столкновение на своем пути с другими атомами или молекулами и тем быстрее она потеряет энергию. Длина пробега частицы определяется числом столкновений и зависит от энергии и вида частицы или γ -кванта. Фотоны γ -излучения при незначительной плотности ионизации имеют значительно

большую длину пробега, чем ядра гелия (α -частицы); β -частицы занимают как по плотности ионизации, так и по длине пробега промежуточное положение. В воздухе длина пробега γ -излучения составляет в зависимости от энергии γ -лучей от нескольких метров до нескольких километров. Это излучение свободно проходит через мягкие ткани организма, такая же картина наблюдается и в случае нейтронов. Длина пробега β -частиц в воздухе составляет 150—850 см, в мягких тканях растений и животных они проникают всего лишь на несколько мм. Длина пробега ядер гелия в воздухе равна 2,5—9 см, в ткани они проникают только на доли мм. Поскольку α - и β -излучение отдают всю энергию в тканях организма на коротком отрезке пути, то очевидно, что они наносят тяжелейшие повреждения клеткам вблизи от места их проникновения*.

Присутствие радионуклида в тканях организма тем опаснее, чем чаще происходит ядерный распад. За единицу активности радионуклида принят беккерель (Бк), эта единица соответствует 1 акту распада в секунду.

Поглощенную дозу излучения выражают числом образованных пар ионов. Для рентгеновского и гамма-излучения за единицу был принят рентген (Р). Один рентген соответствует такому облучению, при котором в 1 см³ образуется 2,082 млрд ($2,082 \cdot 10^9$) ионных пар, что эквивалентно образованию 1 электростатической единицы электричества в 1 см³.

Поглощенная тканями организма доза излучения зависит от биологической активности излучения и измеряется с помощью рад (от англ. *radiation absorbed dose*), т.е. как поглощенная доза излучения, приходящаяся на определенное количество облученного материала, причем 1 рад соответствует энергии 0,01 Дж/кг. Как правило, сейчас вместо рад используют другую единицу — грей (Гр)**. Между этими единицами действует следующее соотношение: 1 Гр = 1 Дж/кг = 100 рад.

Облучение живых тканей может осуществляться различными видами излучений, которые характеризуются различной плотностью ионизации. Поэтому для оценки биологического действия на ткани необходимо учитывать различия механизма переноса энергии для разных видов излучения. Для каждого вида излучений было экспериментально установлено его биологическое действие, от-

* Повреждение клетки будет максимальным, если пораженным окажется ядро клетки. — *Прим. ред.*

** В Международной системе единиц (СИ). — *Прим. ред.*

несенное к пучку протонов с энергией 100—200 кэВ. Полученный коэффициент умножают на поглощенную дозу. Мерой действия облучения в данном случае служит зиверт (Зв), который в свою очередь может быть определен как 1 Дж/кг. Раньше пользовались единицей рем (от англ. *radiation equivalent man*). Между ремом и зивертом существует следующее соотношение: 1 рем = 0,01 Зв или 1 Зв = 100 рем.

Высказанное выше ясно показывает, что из-за различия в свойствах излучений не так просто установить общее соотношение между 1 Бк и поглощенной дозой (в греях) или эквивалентной дозой (в зивертах). Это осложняется еще и тем, что эквивалентная доза должна быть отнесена только к мягким тканям и при каждом α - и β -распаде возникают новые элементы с иными свойствами. Поэтому очень трудно предвидеть возможное физиологическое действие радионуклидов, попавших в организм. Далее будет рассмотрено упрощенное представление о радионуклидах и их свойствах, влияющих на живой организм.

8.2. Физический и биологический периоды полураспада и полувыведения радионуклидов

Число ядер радионуклида, распадающихся в единицу времени, в данный момент пропорционально наличному числу ядер, т.е. скорость радиоактивного распада все время уменьшается, асимптотически приближаясь к нулю. Уменьшение радиоактивности может быть описано с помощью уравнения в дифференциальной форме. Каждый радиоактивный изотоп имеет характеристическую константу λ , называемую радиоактивной постоянной. С ней связана средняя продолжительность жизни радионуклида τ , равная $1/\lambda$. Периодом полураспада радионуклида $T_{1/2}$ называют промежуток времени, за который число радиоактивных атомов данного вещества уменьшается вдвое. Число распадов в единицу времени определяет активность a радионуклида; она равна произведению λ на N (N — число радиоактивных ядер в данный момент), $a = \lambda N$. Согласно закону радиоактивного распада за промежуток времени, равный 2 периодам полураспада, количество оставшихся ядер уменьшится и составит $\left(\frac{1}{2}\right)^2$ часть, а за 10 $T_{1/2}$ — $\left(\frac{1}{2}\right)^{10} = \frac{1}{1024}$ часть. К этому времени оставшееся количество ядер составляет

менее 0,1%. Считают, что сохранится одна тысячная часть первоначальной активности.

Для определения вредного воздействия радионуклида после попадания последнего в организм человека установлен так называемый биологический период полувыведения, в течение которого половина поглощенного радиоактивного изотопа покинет организм.

С помощью биологического периода полувыведения $T_{\text{биол}}$ и физического периода полураспада $T_{\text{физ}}$ можно вычислить средний эффективный период воздействия излучения на организм или какой-либо орган: $T_{\text{эфф}}$ характеризует промежуток времени, в течение которого ткани организма подвергались облучению за счет распада поглощенного радионуклида:

$$T_{\text{эфф}} = \frac{T_{\text{биол}} \cdot T_{\text{физ}}}{T_{\text{биол}} + T_{\text{физ}}}$$

В табл. 8.1 приведены значения $T_{\text{физ}}$, $T_{\text{биол}}$ и $T_{\text{эфф}}$ для некоторых радионуклидов.

Таблица 8.1. $T_{\text{физ}}$, $T_{\text{биол}}$ и $T_{\text{эфф}}$ некоторых важнейших радионуклидов

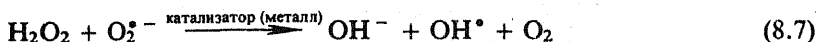
Радионуклид	$T_{\text{физ}}$	$T_{\text{биол}}$	$T_{\text{эфф}}$	Вид излучения
Тритий H-3	12,26 года	19 дней	19 дней	β^-
Углерод C-14	5730 лет	35 дней	35 дней	β^-
Фосфор P-32	14,3 дня	10 лет	14,1 дня	β^-
Калий K-40	$1,28 \cdot 10^9$ лет	37 дней	37 дней	β^- , β^+
Кальций Ca-45	165 дней	50 лет	163,5 дней	β^-
Стронций Sr-90	28,1 года	11 лет	7,9 года	β^- , γ
Иод I-131	8,07 дня	138 дней	7,6 дня	β^- , γ
Цезий Cs-137	30,23 года	70 дней	69,6 дня	β^- , γ
Барий Ba-137	12,8 дня	200 дней	12 дней	β^- , γ
Радон Rn-222	3,824 дня	—	—	α
Радий Ra-226	1600 лет	55 лет	53,2 года	α , γ
Уран U-233	$1,62 \cdot 10^5$ лет	300 дней	300 дней	α , γ
Плутоний Pu-239	$2,44 \cdot 10^4$ лет	120 лет	120 лет	α , γ

8.3. Реакции в тканях организма, вызванные действием ионизирующего излучения (радиолиз)

Облучение тканей организма при ядерном распаде в первую очередь вызывает процессы ионизации и образования радикалов. Мягкие ткани состоят главным образом из воды, и основные реакции, протекающие под действием облучения, связаны с ее распадом (радиолизом). В первую очередь молекулы воды дают сольватированные электроны ($e_{\text{водн}}^-$), т.е. электроны, окруженные гидратной оболочкой. При этом образуются два радикала:



Продолжительность существования этих продуктов распада около 1 мс; в окислительных условиях в живых клетках в дальнейшем образуются новые радикалы и гидроксид водорода:



Наряду с этими реакциями возможно взаимодействие первичных продуктов распада воды с образованием новых молекул воды, а также H_2 и H_2O_2 . Вызванное облучением образование радикалов ведет к возникновению множества дальнейших реакций, которые отражаются на функциях пораженных тканей организма. Сильная склонность к кровотечению после получения больших доз облучения, например 400 рентген, позволяет сделать вывод о повреждении мембран клеток. Происходящие при этом процессы можно достаточно ясно представить, поскольку в настоящее время известен механизм разрушительного действия радикалов на материал клеточных мембран (см. рис. 5.2). Реакции с ферментами влекут за собой значительные изменения ферментативной активности, причем эти изменения не имеют только специфический характер. Деструктивные изменения под действием радиации возрастают прежде всего с увеличением содержания воды в тканях организма. Воздушносухие семена растений с содержанием влаги не более 20% проявляют значительно большую устойчивость к действию облучения, чем свежие листья и цветы, содержащие до 80—90% воды.

Особое значение приобретают реакции радикалов, образовавшихся при облучении, с нуклеиновыми кислотами. Радикалы H^\bullet

и $e_{\text{вода}}^{\bullet}$ особенно часто реагируют с основаниями нуклеиновых кислот, при этом в свою очередь образуются разнообразные радикалы. Частично измененные основания при синтезе нуклеиновых кислот вступают в реакции с новыми партнерами, что приводит к образованию ложных нуклеотидов и возникновению мутаций (рис. 8.1). Радикалы OH^{\bullet} реагируют не только с основаниями, но и по межнуклеотидным связям нуклеиновых кислот углеводы—фосфаты или углеводы—основания. При синтезе нуклеиновых кислот наряду с нарушением нормального образования пар оснований, происходят как утрата оснований, так и разрыв мостиков в структуре ДНК. В то время как разрыв отдельных мостиков может быть скомпенсирован их восстановлением, массовое разрушение мостиков может привести к выпадению целых сегментов в молекуле ДНК. После получения высоких доз облучения, как и после взаимодействия с определенными веществами мутагенного действия, можно с помощью микроскопа наблюдать полностью разрушенные хромосомы.

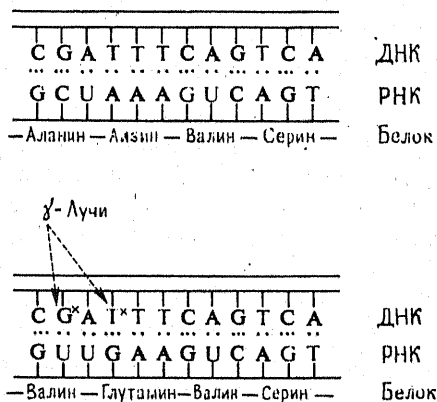


Рис. 8.1. *Наверху*: Фрагмент генетического кода белка. *Внизу*: результат воздействия γ -излучения на два ДНК-основания [5].

Наряду с косвенным действием, приводящим к образованию радикалов или такого избытка H_2O_2 , который не устраняется действием каталазы, облучение может вызывать и прямое изменение нуклеиновых кислот, обусловленное дезаминированием или ионизацией оснований. При ионизации в тех участках молекулы, где идет образование пар при синтезе нуклеиновых кислот, могут воз-

Таблица 8.2. Изменение взаимодействия оснований нуклеиновых кислот после дезаминирования или ионизации (в скобках — основание, образующее пару) [5]

<i>Дезаминирование</i>	
Исходное основание	Дезаминированное основание
Аденин (тимин или урацил)	Гипоксантин (гуанин)
Гуанин (цитозин)	Ксантин (цитозин)
Цитозин (гуанин)	Урацил (аденин)
<i>Ионизация</i>	
Исходное основание	Ионизированное основание
Тимин (аденин)	Тимин-ион (гуанин)
Гуанин (цитозин)	Гуанин-ион (тимин или урацил)

никать ложные пары (табл. 8.2 и рис. 8.2). Химические превращения в клетках после облучения в деталях пока еще неизвестны; видимо, образуется ряд производных, обладающих мутагенным действием. Так, например, после облучения тимина образуется пероксидпроизводные этого основания, а после облучения 2-дезоксидрибозы образуются карбонильные соединения, которые обладают мутагенным действием, как показали опыты с микроорганизмами. При этих процессах находящийся в клетках кислород, вероятно, играет различную роль в зависимости от вида облучения. Считают, что в присутствии кислорода при облучении рентгеновскими или гамма-лучами мутагенное действие усиливается в 2—3 раза, а при действии нейтронов — в полтора раза.

Наблюдаемое в каждом случае образование кислородсодержащих соединений приводит к выводу о необходимости использования определенных веществ — протекторов, предохраняющих от последствий облучения и ослабляющих мутагенное действие. При защите от действия облучения главным образом используют восстановители, содержащие тиольные группы, в том числе глутатион и цистеин. Эти антиоксиданты не могут предотвратить последствия воздействия облучения. Мутагенное действие последнего может быть ослаблено только в тех случаях, когда защитные препараты используют заранее до воздействия ионизирующих излучений. Наряду с защитными препаратами имеются и вещества, которые усиливают действие облучения. К ним, в частности, относится кофеин, который препятствует восстановлению структур ДНК и таким образом усиливает мутагенное действие. Результа-

том первичного действия облучения на организм человека могут явиться три вида нарушений: раковые заболевания, острый лучевой синдром и генетические изменения у потомства.

Уже при небольших дозах облучения может проявляться канцерогенное действие, при котором скрытый период болезни может длиться годами или даже десятилетиями. Причинную связь между первичным облучением и злокачественным перерождением клеток не всегда удастся полностью проследить, однако бесспорна связь между изменениями ДНК и возникновением раковых заболеваний. Поскольку пороговое значение, очевидно, не существует, представляется возможным оценить рост доли раковых заболеваний, исходя из любой достаточно большой экспозиции облучения для больших групп населения. При этом невозможно установить промежуток времени, в течение которого проявляется увеличение числа заболеваний раком. Вероятность раковых заболеваний $K_{\text{раб}}$ можно приблизительно определить, используя соотношение:

$$K_{\text{раб}} = K_0(1 + B/D)$$

где K_0 и $K_{\text{раб}}$ — доли заболеваний (спонтанная и при дозе B), B — поглощенная доза и D — так называемая доза удвоения. Вопрос о величине этой «дозы удвоения» остается невыясненным, так как она, помимо всего прочего, зависит и от вида ракового заболевания. Обычно считают, что ее значение лежит в пределах 0,5—1 Гр (или 50—100 рад). Распространенное убеждение, что при крайне малых дозах облучения вероятность возникновения раковых заболеваний не превышает естественного уровня, основано на том, что незначительный прирост этих заболеваний с трудом поддается учету в медицинской статистике. При облучении поглощенная доза 0,01 Гр (1 рад) дает прирост раковых заболеваний 0,1—2%. Приняв прирост 0,5% при этой дозе (0,01 Гр) и число случаев естественного заболевания раком равным 200 на 100000 человек, определяем, что количество заболевших возрастает до 201. При общем населении 60 млн. человек (ФРГ) прирост раковых больных ежегодно составит 600 человек.

В то время как раковые заболевания следует рассматривать в качестве отдаленного последствия крайне малых доз облучения, большие дозы, порядка 0,25 Гр (25 рад), могут вызывать симптомы остро лучевого поражения, а также легкой формы лучевой болезни. Признаки поражения сходны с гриппом и организм быстро восстанавливается, но однако всегда существует опасность рецидивов и отдаленных последствий. Для человека ЛД₅₀ состав-

ляет 4 Гр (400 рад), а ЛД₁₀₀ — 7 Гр (700 рад). Хотя в некоторых случаях пострадавший переносит действие значительно больших доз (но при этом требуются дополнительные меры, например пересадка костного мозга), жизнеспособность организма снижается и увеличивается вероятность преждевременной гибели из-за других последствий облучения и снижения иммунитета. Трагическим примером служат жертвы атомных бомбардировок Хиросимы и Нагасаки. Острый лучевой синдром проявляется в недомогании, тошноте, общей слабости, кровотечениях, упадке сил, выпадении волос, иногда в лихорадке. Чем раньше начинают проявляться эти симптомы, тем сильнее была доза облучения и тем неблагоприятнее прогнозы по восстановлению здоровья.

Наиболее непредсказуем генетический ущерб, который может быть нанесен потомству людей, подвергшихся облучению. Это не в последнюю очередь связано с тем, что большинство мутаций носит рецессивный характер, т.е. они проявляются только в тех случаях, когда в организме встречаются две однородные мутации (гомозиготность). Образование таких мутаций часто протекает в скрытой форме и остается незамеченным. Таким образом у человечества идет накопление мутаций, что представляет большую опасность, так как большинство мутаций отрицательно влияет на жизнеспособность.

8.4. Проблемы установления предельно допустимых доз облучения

Наносимый организму ущерб заставляет при облучении, так же как и в случае токсинов, ставить вопрос о предельно допустимых дозах. При лучевом поражении не существует пороговых значений, как это было показано на примере раковых заболеваний, и приходится прибегать к неопределенным оценкам тех доз облучения, которые не представляют опасности для организма.

Вскоре после окончания второй мировой войны была принята переносимая доза, соответствующая удвоенной активности излучения в окружающей среде по сравнению с природной (естественный фон). Это соответствовало увеличению радиационной нагрузки окружающей среды до 0,06 Гр (6 рад) в течение первых 30 лет, когда действие облучений на организм и наследственность может оказаться особенно пагубным. Несколько позже Международный конгресс по радиационной защите рекомендовал считать допусти-

мой дополнительную радиационную нагрузку 0,05 Гр (5 рад) к естественному фону в ближайшие 30 лет. Некоторое время считали 5 мЗв максимально допустимой годовой дозой, что приблизительно соответствует годовой дозе облучения 0,005 Гр, или 0,15 Гр (15 рад) за 30 лет. При возникновении вопроса о конкретных предельных концентрациях после проведения испытаний ядерного оружия в атмосфере в послевоенный период было предложено руководствоваться принципом по возможности меньшего радионуклидного загрязнения. Однако после аварии в Чернобыле (26 апреля 1986 г.), сопровождавшейся значительным радионуклидным выбросом, вновь остро встал вопрос о конкретных предельно допустимых концентрациях, так как внезапно выявилась несостоятельность прогнозов о постепенном сокращении антропогенных радионуклидных загрязнений. Наступило состояние известной растерянности, что особенно проявилось в том, что до конца 1989 г. на европейском уровне не было выработано единого мнения по поводу предельно допустимой концентрации радионуклидных загрязнений. Также и в ФРГ до сих пор еще не сказано последнее слово относительно предельно допустимого содержания радионуклидов в продуктах питания. Опыт учит, что установление предельных значений антропогенных радионуклидных загрязнений определяется не только естественно-научными соображениями, но и реальными практическими условиями. Это противоречие ограничивает возможности установления предельных норм при защите от радионуклидных загрязнений (табл. 8.3).

Таблица 8.3. Предельные значения доз при облучении в производственных условиях [3]

Область тела	Годовая доза, Зв
Туловище, половые железы, костный мозг	0,05
Ладони, руки, ступни, голени	0,6
Кожа	0,3
Кости, щитовидная железа	0,3
Другие органы	0,15

При составлении норм для лиц, профессионально связанных с радионуклидной активностью, необходим совершенно иной подход, чем для остального населения. Риск лучевого поражения и возникновения заболеваний у этой группы работников связан с тем, что установленные нормы могут со временем оказаться не-

приемлемыми. Однако поскольку указанная группа составляет лишь незначительную часть от общего числа жителей, то изменение числа лучевых поражений для нее почти не отразится на общей статистике.

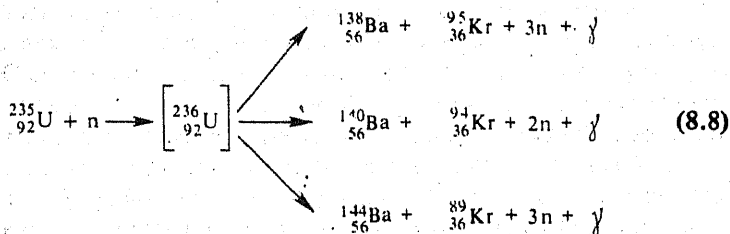
8.5. Источники искусственной радионуклидной активности в природной среде

При перечислении антропогенных источников излучений следует указать только те, которые представляют опасность для всего населения. Здесь следует особенно отметить медицину, использующую рентгеновские радионуклидные излучения в диагностических и терапевтических целях. В восьмидесятые годы многие старые рентгеновские установки были заменены современной аппаратурой, использующей меньшие дозы облучения, что позволило сократить лучевую нагрузку на пациентов. Защитой от действия излучений служит и надежное экранирование тех участков тела, которые не подвергаются облучению в медицинских целях. Эффективность этих мероприятий зависит как от качества работы медицинского персонала, так и от частоты контактов больного с источниками излучения. Все же, несмотря на достигнутые успехи в области рентгенологии и радиологии, медицина остается основным источником искусственного воздействия излучения на организм.

В связи с оценкой воздействия малых доз ионизирующих излучений на организм следует указать, что часто приходится встречаться с сообщениями, о положительном эффекте применения таких доз. В качестве важнейшего доказательства указывают на ускоренный рост растений. Это наблюдение, однако, говорит вовсе не о безвредности малых доз облучения, а скорее о недостаточном знании физиологии растений. Так, например, ускоренный рост растений при слабом облучении свидетельствует о специфической реакции растений на постороннее воздействие, а не об усилении их жизнедеятельности. Подобное явление наблюдается у риса, когда определенное заболевание приводит к усиленному росту растения, причем этот процесс связан с проникновением грибковой инфекции, приводящей к замедлению цветения и нарушениям фотосинтеза. Ускорение роста растений связано с повышенным содержанием определенных фитогормонов. Повышенное содержание фитогормонов, форсирующих рост растений, можно обнаружить, например, в опухолях растений.

Особенно оживленные дискуссии развернулись в связи со стро-

ительством и эксплуатацией атомных электростанций. При получении ядерной энергии используют энергию деления тяжелых ядер U-233, U-235 и Pu-239. Необходима определенная критическая масса расщепляющегося под действием нейтронов материала, обеспечивающая начало саморазвивающейся цепной реакции распада ядер, например, в ядерных реакторах. Каждый из перечисленных нуклидов имеет свою критическую массу, у U-235 она составляет около 50 кг, у Pu-239 — только 5—10 кг. Энергия нейтронов, необходимая для расщепления атомных ядер, регулируется с помощью так называемых замедлителей — тяжелой воды или графита. В результате реакций деления тяжелых ядер образуются ядра элементов средней массы, занимающих положение в середине периодической системы элементов. Распад тяжелых ядер, поддерживающих цепную реакцию, сопровождается выделением нейтронов.



Для того чтобы цепная реакция не вышла из-под контроля и не произошло чрезмерного разогрева расщепляющегося материала, используют кадмиевые стержни, которые поглощают избыток свободных нейтронов, при этом ядра кадмия стабильны. Высвобождающуюся при управляемой цепной реакции энергию используют для нагрева теплоносителя, например, воды, приводящей затем в действие турбину электрогенератора.

Ячейку с твэлами (тепловыделяющими элементами) устанавливают в специальную высокопрочную камеру, так как радиолит воды (уравнение 8.3) сопровождается образованием гремучей смеси из водорода и кислорода. Высокопрочная основа ядерного реактора окружается мощной бетонной оболочкой, задерживающей гамма-лучи. Эта бетонная основа, в свою очередь, закрыта стальной рубашкой и второй бетонной оболочкой, защищающей все сооружение от таких механических воздействий, как землетрясение, авиационные катастрофы и др. Однако не у всех реакторов внешняя оболочка достаточно прочна, чтобы выдержать, например, удар при аварии больших самолетов.

Для обеспечения безопасности АЭС необходимо учитывать не только безотказную работу всех защитных устройств, но и полную исправность всех узлов охлаждающей сети, вентиляей, трубопроводов и других технических устройств, чтобы в аварийных ситуациях проявилась полная надежность всей сложной системы радиационной защиты. Только в этом случае становятся понятными некоторые сведения о надежности систем радиационной защиты, где в частности указывается, что вероятность поражения от удара молнии в 200 раз больше, чем от излучения, исходящего через системы радиационной защиты 100 работающих АЭС. Но не только технически безупречная надежная работа служит аргументом в защиту атомных электростанций. Здесь необходимо учитывать и грозящее в будущем истощение запасов природных горючих ископаемых и проблему загрязнения атмосферы диоксидом углерода CO_2 (разд. 2.2.4.2). Встает вопрос почему, несмотря на такое изобилие аргументов за использование ядерной энергии, все еще находится достаточное число противников АЭС.

Критические высказывания по поводу АЭС связаны не столько с выделением в атмосферу радионуклидов при их нормальной работе, сколько с другими проблемами, которые будут обсуждены ниже.

В частности считают, что внешняя оболочка реакторов недостаточно прочна и надежна. Однако этот недостаток, присущий некоторым реакторам может быть устранен.

Далее, выдвигают предположение, что опасность проплавления реактора значительно выше, чем это указывается в официальной документации. При этом особое внимание обращают на два пункта. Во-первых, на практике гораздо чаще приходится сталкиваться с усталостью материалов, чем это было предусмотрено; видимо, облучение влияет на свойства последних. Уязвимым пунктом является и человеческий фактор, поскольку до сих пор все крупнейшие аварии были связаны с ошибками обслуживающего АЭС персонала. В этом случае довольно сложно с помощью технических средств защиты компенсировать всю непредсказуемость человеческих действий. Ошибки персонала привели к аварии реактора в Гаррисбурге на Три-майл-айленде в 1979 г., а также к чернобыльской катастрофе в 1986 г.; оба случая до сих пор являются крупнейшими из всех известных происшествий на АЭС. Авария на Чернобыльской АЭС продемонстрировала, какой ущерб может нанести проплавление реактора. В число жертв этой катастрофы входят не только 250 человек, погибших до 1989 г., но и те, кто

погиб и еще погибнет от раковых заболеваний в последующие годы и десятилетия. Несомненно также возникновение мутационных изменений у облученного населения, что в большей степени проявится только в последующих поколениях. Однако о будущих временах обычно не задумываются, и эти вопросы не обсуждаются, точно речь идет о научной фантастике. К осязаемым результатам катастроф на АЭС относится заражение части Европы радиоактивными осадками, что привело в Швеции к массовому забою скота, в других странах к заражению части урожая. Еще в 1989 г. в ФРГ предостерегали население от сбора грибов из-за повышенного содержания в них Cs-137. При общественных обсуждениях часто упускают из виду и то обстоятельство, что местность вокруг Чернобыля настолько загрязнена радионуклидами, что стала непригодной для ведения сельского хозяйства. Общая площадь земли, негодной по средневропейским меркам, остается неизвестной.

Другая проблема состоит в наличии отработанных твэлов, которые содержат расщепляющиеся материалы в количествах, превосходящих критическую массу, и радионуклиды — продукты деления тяжелых ядер. Эти отходы либо подлежат переработке, либо должны быть собраны в хранилищах. При регенерации твэлы обычно обрабатывают азотной кислотой, чтобы извлечь нужные вещества, прежде всего U-235, Pu-239, а также другие изотопы плутония. Радионуклиды, которые еще можно использовать, извлекаются из азотнокислого раствора с помощью минеральных кислот и органических растворителей, затем перерабатываются в новые твэлы. В принципе это весьма разумный метод переработки, однако он подвергается критике из-за того, что такие установки по переработке представляют собой значительно большую опасность из-за возможного радиоактивного загрязнения, чем сами АЭС. На подобных установках во Франции (La Hague) и Англии (Windscale) часть радиоактивных отходов спускается прямо в Атлантический океан. Подобно загрязнению воздуха эти отходы не разбавляются равномерно, как предполагалось, а перемещаются с морскими течениями в северном направлении. В результате в рыбах и водорослях прибрежной полосы были обнаружены Cs-137, Cs-134, Sr-90 и Ru-106. Против длительного хранения высокоактивных отходов, как это делается в установках по регенерации, приводится довод, что в этих условиях отходы не растворяются в достаточной степени. Чтобы обеспечить неподвижность активных отходов, их помещают в блоки, залитые жидким стеклом, и захороняют в сухих скальных шахтах, залитых бетоном. Но все

испытанные материалы под влиянием длительного облучения утрачивают свою прочность и не могут быть использованы для надежного хранения радионуклидов с такими периодами полураспада, как у Pu-239 (24 300 лет) или продуктов распада урана с большим периодом полураспада (около 100 000 лет). В данном случае для удесятеренного периода полураспада (разд. 8.2) требуется время от 240 000 до 1 000 000 лет. Промежуток времени 240 000 примерно соответствует времени существования рода человеческого *Homo Sapiens*. Современный человек (*Homo Sapiens Sapiens*, который существует около 50 000 лет) немало сделал для захоронения высокорadioактивных отходов. Но при этом неясно, какому виду захоронений следует отдать предпочтение: в соляных коях или в сухих скальных отложениях, на большой глубине или вблизи от поверхности. Во всяком случае наибольшее недоверие вызывает идея захоронения радиоактивных отходов в морских глубинах. Продолжающаяся до 1989 г. неопределенность в выборе оптимальных условий захоронения отходов привела к идее вывоза их для временного хранения в другие страны, что также было подвергнуто ожесточенной критике.

Другая проблема заключается в том, что ядерное топливо можно использовать только в течение сравнительно короткого времени, так как запасов природного урана должно хватить, примерно, на 100 лет. Этот срок может быть продлен, если все отработанные твэлы будут подвергаться регенерации. Этот срок можно продлить еще больше, если использовать реакторы-размножители, в которых из нерасщепляющихся тория-232 и урана-238 под действием облучения нейтронами получают расщепляющиеся материалы — соответственно уран-233 и плутоний-239. Но в случае этих реакторов возникают проблемы по сравнению с реакторами обычного типа. Поскольку в них расщепляющийся материал на 20—25% состоит из плутония-239, то необходимо применять особые меры предосторожности, так как Pu-239 помимо того, что имеет большой период полураспада, является самым ядовитым из всех известных элементов. Для человека максимально допустимая доза составляет не выше 0,001 мг. В случае аварии таких реакторов опасность гораздо больше, чем для обычных реакторов.

Другой проект экономии расщепляющихся материалов, который также встречает возражения, заключается в создании гибридных электростанций, дающих одновременно и электроэнергию, и тепло. Такие реакторы должны устанавливаться в непосредствен-

ной близости от больших городов либо в промышленных районах. Сейчас широко обсуждается проект (модуль НТР) гибридного реактора, в котором расщепляющийся материал заключается в графитовые сферические формы, которые могут постепенно заменяться в ходе работы реактора. Против этого проекта выдвинуты возражения, что в реакторе может происходить большая утечка С-13, С-14 и Н-3 (третия), чем в реакторах обычного типа, что может ввести радиоактивные загрязнения в цепь питания. Это особенно касается углерода-14 с периодом полураспада 5000 лет. Кроме того, реакторы этого типа располагаются вблизи городов, что в случае аварии создает опасность для больших масс населения, хотя спроектированные гибридные реакторы имеют значительно меньшие размеры, чем обычные реакторы для производства электроэнергии.

Еще одна проблема состоит в том, что каждая АЭС, приблизительно через 30 лет работы должна быть приостановлена после того, как она подвергалась постоянному облучению. При этом встает вопрос о том, где и каким образом надежно хранить облученные блоки и узлы самой атомной электростанции.

Возникает вопрос и о хранении образующейся в реакторе тритированной воды, неконтролируемое выделение которой может привести к постоянному загрязнению радиоактивностью воздуха, питьевой воды, а также цепи питания человека. Мягкое β -излучение трития, обладающее высокой ионизирующей способностью, особенно опасно вблизи от мест возможного поступления в организм. Долговечность тритированной воды (десятикратный период полураспада равен 123 годам) чрезвычайно затрудняет ее захоронение. Для условий хранения больших количеств тритированной воды пока не принято удовлетворительного решения.

Противоречивость мнений при обсуждении вопроса о получении энергии с помощью расщепляющихся материалов требует взвешенного подхода к решению этой проблемы. При этом необходимо уделить гораздо больше внимания так называемым альтернативным источникам энергии, что сейчас делается явно недостаточно.

8.6. Радиэкология

При обсуждении проблемы загрязнения окружающей среды радионуклидами необходимо рассмотреть поведение в природных условиях отдельных радиоактивных элементов.

Радионуклиды в основном проявляют себя так же, как их стабильные изотопы. Особенность поведения электрически заряженных частиц, образующихся при бета-распаде, проявляются в том, что они имеют тенденцию взаимодействовать с аэрозолями, а это создает опасность попадания частиц в легкие при дыхании*.

Радионуклиды, попадающие в природную среду при работе АЭС или при испытаниях ядерного оружия, обычно встречаются либо в виде элементов, либо в виде оксидов. Об их химическом поведении в почве имеется мало данных. Исходят из того, что радиоактивный цезий ведет себя так же, как и другие щелочные металлы, а поведение радиоактивных стронция и радия сходно с поведением других щелочноземельных элементов, следовательно, эти радионуклиды сравнительно быстро должны образовывать соответствующие карбонаты. Карбонаты щелочных металлов легко растворимы в воде, карбонаты щелочноземельных металлов малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в кислотах; таким образом, все эти соединения могут сорбироваться и усваиваться корнями растений. Вызывает удивление малая подвижность радионуклидов, в том числе и Cs-137 в почве. Это указывает либо на дальнейшие реакции в почве, либо на сорбционные** процессы. Лабораторные исследования показали, что для проникновения радионуклидов от поверхности почвы на глубину 1 м требуется от 0,5 до 5000 лет (табл. 8.4). Таким образом, загрязнение почвы радионуклидами — исключительно долгий процесс. Однако фактически, благодаря постоянному подкислению почвы, подвиж-

Таблица 8.4. Скорость проникновения некоторых радионуклидов в почву на глубину до 1 м

Радионуклид	Время проникновения
Цезий	150—5000 лет
Стронций	40—200 лет
Церий	200—5000 лет
Рутений	100—5000 лет
Технеций	0,5—20 лет

* Любой вид самопроизвольного превращения ядра атома, сопровождающийся выбросом α -, β - или γ -кванта, приводит вследствие эффекта отдачи к потере нескольких электронов и к образованию положительно заряженного атома отдачи. — *Прим. ред.*

** Действительно, сорбционная емкость почвы по цезию больше, чем таковая для более легких щелочных металлов, и сдвиг равновесий ионного и изотопного обмена для цезия может быть объяснен термодинамически. — *Прим. ред.*

ность отдельных радионуклидов увеличивается и ускоряется их перенос в более глубокие слои почвы.

Представляет интерес поведение урана в почве. Его подвижность еще недостаточно изучена, однако измерялось содержание урана в различных образцах почв. Так, образец, взятый в лесу, содержал меньше урана на 1 г почвы, чем образец, взятый в поле. Более высокое содержание урана во втором случае, как предполагают, связано с внесением минеральных удобрений в почву.

Радионуклиды и их соединения поступают в корни растений таким же образом, как и соответствующие нерадиоактивные элементы. Поэтому усвоение растением радионуклида может быть понижено при добавлении соответствующего нерадиоактивного изотопа, что объясняется одинаковым химическим поведением обоих элементов или их соединений, происходит изотопное разбавление. Однако таким образом никогда не удастся полностью воспрепятствовать усвоению растением радионуклида.

Усвоенные растением радионуклиды попадают в цепь питания. В организме радионуклиды могут накапливаться в так называемых критических органах, которые и испытывают наибольшее воздействие радионуклида. Радиостронций накапливается главным образом в костях и в молоке, радиоцезий — в мышечных тканях, а радиоидод — в щитовидной железе. Чтобы прервать подобную цепь питания после аварии на АЭС в Чернобыле, в Швеции были забиты и закопаны целые стада молочного скота и северных оленей. Между тем сейчас считают, что этих животных можно было бы сохранить, давая им в течение года незагрязненную радионуклидами пищу.

Радионуклиды могут попадать в организм человека непосредственно из воздуха, например, в виде аэрозолей. В этом случае также можно ослабить усвоение радионуклидов критическими органами введением в организм соответственно больших количеств стабильных изотопов данного элемента*. После аварии в Чернобыле во многих европейских странах выпускались препараты, содержащие нерадиоактивный иод, иодид калия и др., чтобы снизить нагрузку на щитовидную железу.

Накопление радионуклидов в определенных тканях препятствует распределению радиоактивного изотопа по всему организму и, таким образом, его разбавлению. Критические ткани или органы подвергаются при этом особенно сильному воздействию, где главную роль играют альфа- и бета-частицы с их высокой ионизирующей способностью.

8.7. Ядерное оружие и ядерная зима

Ядерная энергия находит не только мирное применение, большие количества высокоактивных материалов используют для производства ядерного оружия. По некоторым оценкам ядерные боеголовки содержат несколько сотен тонн только плутония-239. Размещение и хранение таких количеств смертоносных материалов сопряжено с огромной угрозой для человечества. Применение ядерного оружия в случае войны может привести к тяжелейшим последствиям, отдельные аспекты которых будут рассмотрены ниже.

Вероятным театром военных действий в случае ядерной войны явится северное полушарие нашей планеты. При взрывах над землей будут преимущественно образовываться очень мелкие частицы, которые в виде радиоактивных аэрозолей заполняют северную хемисферу и в течение месяцев и даже лет будут оседать на земную поверхность. Радиоактивные загрязнения не сосредоточатся в районе взрыва, а будут более или менее равномерно распределяться в широких пределах. Нарушения в этот процесс могут внести дожди, которые будут способствовать созданию в определенных районах участков с повышенной радиоактивной зараженностью.

При наземных взрывах в воздух поднимается огромное количество твердых частиц, в том числе за счет оплавления и испарения. В процессе охлаждения частицы укрупняются и около 50% в течение 2—3 дней оседает за землю. Остальная половина частиц оседает на землю позднее. О биологическом действии радиоактивных загрязнений уже было достаточно сказано. Существенным при этом является то обстоятельство, что при ядерной войне воздействию радиоактивных осадков подвергнется вся северная хемисфера, причем в большей степени от взрывов в атмосфере, чем от наземных взрывов. В результате подобного распределения радиоактивности радионуклиды проникнут во все звенья цепи питания экосистем северного полушария и достигнут человека, даже если он и не подвергся непосредственному действию облучения при ядерном взрыве. Непрерывное перемещение радионуклидов в почве в течение ряда лет не позволит получать урожай растений, не содержащих радиоактивных загрязнений. Основной житницей, производящей главное количество сельскохозяйственных продуктов, служит северное полушарие и на помощь со стороны южного полушария в этом смысле рассчитывать не приходится.

Возрастающее использование боеголовок на плутониевой осно-

ве приведет к возрастанию смертельных поражений как у людей, так и у животных, поскольку в случае Pu-239 к действию радиоизлучений присоединяется высочайшая биохимическая токсичность.

Другая проблема связана с огромным выделением тепла при ядерном взрыве. Бомбардировки Хиросимы и Нагасаки показали, что при взрыве образуется огненный шар, состоящий из раскаленных газов. При взрыве бомбы мощностью 20 Мт тротилового эквивалента* этот огненный шар вблизи земли достигает диаметра около 7 км. Вследствие расширения горячего воздуха остается слишком мало кислорода для полного сгорания органических материалов, в результате чего образуются огромные количества мельчайших частиц сажи. Высказываются предположения и делаются предварительные расчеты степени загрязнения атмосферы сажой после ядерных взрывов различной мощности. Выводы на основе подобных моделей различны, так как весьма различны первоначальные условия для расчетов. Так, например, результатом взрывов могут быть лесные пожары, пожары нефтехранилищ и нефтяных месторождений и т.д. В каждом подобном случае все северное полушарие может быть окутано облаками сажи. Однако остается неустановленным, какая доля солнечной энергии будет поглощаться этими сажевыми облаками и как долго они будут покрывать небо. Согласно одной из предложенных моделей понижение температуры на поверхности Земли будет проявляться по-разному, причем этот эффект летом будет выражен сильнее, чем зимой. Однако можно считать малосущественным, понизится ли летом температура до 0 °С или она останется на уровне 5 °С или даже 10 °С. Все равно при этих температурах фрукты летом не будут вызревать, а все сельскохозяйственные культуры будут настолько угнетены, что практически не может идти речи об урожае. Всеобщий голод может возникнуть и без так называемой «ядерной зимы» с ее длительными морозами. Понижение температуры сильно повлияет на природные экосистемы. Общее понижение температуры, если даже оно составит «только» 5 °С, внесет глубокие климатические изменения. Сейчас исходят из того, что изменения климата наблюдаются уже при изменении температуры на 0,8 °С и более.

* Тротиловый эквивалент — энергетическая характеристика взрыва ядерного заряда. Так, ядерный взрыв 1 кг ^{235}U или ^{239}Pu при полном делении всех ядер эквивалентен по количеству выделившейся энергии химическому взрыву 20 000 т тротила (т.е. тринитротолуола). — *Прим. ред.*

При многократных ядерных взрывах образуются большие количества оксидов азота, обладающих сильным токсическим действием. Облака при ядерном взрыве достигают стратосферы, куда вместе с ними могут проникнуть и оксиды азота NO_x . Эти оксиды немедленно будут оказывать разрушающее действие на стратосферный озон*.

Этот небольшой обзор возможных последствий применения ядерного оружия показывает, что даже «ограниченный атомный удар» мощностью около 5000 Мт тротилового эквивалента будет настолько губителен для северного полушария, что приведет к разорению сельского хозяйства на многие годы, значительному изменению климата и разрушению природной экосистемы.

9. Заключение

Краткий обзор некоторых факторов воздействия на природную среду, с одной стороны, показывает, что до сих пор не установлено значение многих химических и биохимических последствий этого воздействия. С другой стороны, уже сегодня можно оценить все угрожающее многообразие антропогенного вмешательства и наносимого им ущерба окружающей среде.

Одним из источников этого вмешательства является наше постоянное стремление к росту производства и потребления. Другим источником служит постоянный рост численности населения, который приводит к тому, что даже незначительная нагрузка на природу в каждом отдельном случае в целом превращается в большую глобальную проблему. Третья причина связана с односторонним подходом к техническому прогрессу, который в этом столетии привел к появлению целого потока технических товаров и химических продуктов, чуждых природе, а то и враждебных ей. Во все звенья природной системы проникли несовместимые с ней чужеродные вещества, угрожающие во многих случаях самому существованию экосистемы. Возникла необходимость принятия срочных мер, чтобы спасти природу от коллапса, т.е. резко сократить истощение естественных природных ресурсов и ограничить применение

* Озон стратосферы обеспечивает защиту земли от губительного для всего живого УФ-излучения. — *Прим. ред.*

ние вредных для природы веществ. Это связано и с обращением к природным веществам или веществам, сходным с ними, которые совместимы микробиологически и могут включиться в естественный жизненный кругооборот.

Это не означает, что техника, химия, хозяйственная деятельность и экономика должны вернуться к каменному веку; напротив, это означает необходимость продвижения к новым научным достижениям, опирающимся на познание, когда возникнет общность с природой, в которой человек обретет долголетие. При этом все, в том числе и естествоиспытатели, и инженеры, должны постоянно сознавать, что мы только гости природы.

Литература

1. *Bach W.* (Koordinator). The carbon dioxide problem. *Experientia* (Basel) **36**, 767 (1980).
2. *Belitz H. D., Grosch W.* Lehrbuch der Lebensmittelchemie. 3. Aufl. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1987.
3. Enzyklopädie Naturwissenschaft und Technik. Verlag moderne Industrie, Landsberg/L. 1981.
4. *Fabian P.* Atmosphäre und Umwelt. 2. Aufl. Springer. Berlin, Heidelberg, New York, London, Paris, Tokyo, 1987.
5. *Fellenberg C.* Umweltforschung. Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1977.
6. *Fellenberg G.* Ökologische Probleme der Umweltbelastung. Springer Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, 1985.
7. *Forth W., Henschler D., Rummel W.* (Hrsg.): Allgemeine und spezielle Pharmakologie und Toxikologie. 4. Aufl. B.I. Wissenschaftsverlag. Mannheim. Wien, Zürich, 1983.
8. *Glöbel B., Gerber G., Grillmaier R., Kunkel R., Leetz H. K., Oberhausen E.* (Hrsg.) Umweltrisiko 80. Thieme, Stuttgart, 1981.
9. *Hausen B.M.* Lexikon der Kontaktallergene. ecomed, Landsberg/L, 1988.
10. *Harnisch H.* Die FKW — Ozonhypothese. Höchst-Information 1977.
11. *Heintz A., Reinhardt C.* Chemie und Umwelt. Vieweg. Braunschweig, Wiesbaden 1990.
12. *Hock B., Elstner E.F.* Pflanzentoxikologie. B. I. Wissenschaftsverlag, Mannheim. Wien. Zürich 1984.
13. *Jakobi H. W.* Fluorchlorkohlenwasserstoffe, Verwendung und Vermeidungsalternativen. E. Schmidt, Berlin 1988.
14. *Kremer B. P.* Toxische Planktonalgen. *Naturwissensch.* **68**, 101 (1981)
15. *Korte F.*, (Hrsg.) Lehrbuch der ökologischen Chemie. 2. Aufl. Thieme, Stuttgart 1987. Есть русский перевод 3-го издания 1992 г.: Экологическая химия. Основы и концепции/Под ред. Ф. Корта. — М.: Мир, 1996.
16. *Kümmel R., Papp S.* Umwelchemie. VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie 1988.

17. *Kummert S., Stum W.* Gewässer als Ökosysteme. 2. Aufl. Verlag der Fachvereine, Zürich 1988.
18. *Lahmann E.* Luftverunreinigung, Luftreinhaltung, Paul Parey, Berlin, Hamburg, 1990.
19. *Lindner E.* Toxikologie der Nahrungsmittel. 3. Aufl. Thieme, Stuttgart 1986.
20. *Menig H.* Abgasentschwefelung und — entstickung. Deutscher Fachschriftenverlag, Wiesbaden 1987.
21. *Mudrack K., Kunst S.* Biologie der Abwassereinigung. 2. Aufl. G. Fischer, Stuttgart 1988.
22. *Odzuck W.* Umweltbelastungen. Ulmen. Stuttgart 1982.
23. *Olszyk D. W., Tingey D. T.* Phytotoxizity of Air Pollutants. *Plant Physiol*, 74, 999 (1984).
24. *Petzold W., Krieger H.* Strahlenphysik, Dosimetrie and Strahlenschutz. Teubner, Stuttgart 1988.
25. *Pöpel F.* Lehrbuch für Abwassertechnik und Gewässerschutz. Deutscher Fachschriftenverlag, Wiesbaden 1988.
26. *Rippen G.* Handbuch Umweltchemikalien. 2. Aufl. ecomed, Landsberg/L., 1984.
27. *Rump H. H., Krist H.* Laborhandbuch für die Untersuchung von Wasser, Abwasser und Boden, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987.
28. *Scheffer F., Schachtschabel P.* (Hrsg.) Lehrbuch der Bodenkunde. F. Enke, Stuttgart 1982.
29. *Sigg L., Stumm W.* Aquatische Chemie. Verlag der Fachvereine, Zürich 1989.
30. *Velvart J.* Toxikologie der Haushaltprodukte. 2. Aufl. Hans Huber, Bern, Stuttgart, Toronto, 1989.
31. Verband der chemischen Industrie eV. (Hrsg.) Waldschäden, Frankfurt/M 1984.
32. *Vollmer G., Franz M.* Chemische Produkte im Alltag. Thieme. Stuttgart 1985.
33. *Weish P., Gruber E.* Radiaktivität und Umwelt. 3. Aufl. G. Fischer, Stuttgart, New York 1986.

Дополнительная литература*

1. Биологический энциклопедический словарь. — М.: «Советская энциклопедия» 1989, изд. 2.
2. Сельскохозяйственный энциклопедический словарь. — М.: «Советская энциклопедия» 1989.
3. *Бабеев Н. С., Ильин Л. А., Легасов В. А.* и др. — Ядерная энергетика, человек и окружающая среда/Под ред. акад. А. П. Александрова, 1981.
4. *Алексахин Р. М.* — Ядерная энергия и биосфера. 1982.
5. *Бабеев Н. С., Ильин Л. А., Легасов В. А.* и др. — Ядерная энергетика, человек и окружающая среда/Под. ред. акад. А. П. Александрова, 2-е изд., перераб. и доп. 1984.
6. Допустимые выбросы радиоактивных и вредных химических веществ в приземный слой атмосферы/Е. Н. Теверовский, И. А. Терновский, Р. В. Семенова и др. — 2-е изд., перераб. и доп. 1985.

* Список предложен редактором русского перевода К. Б. Заборенко.

7. Нормы радиационной безопасности НРБ-76/87 и основные санитарные правила работы с радиоактивными веществами и другими источниками ионизирующих излучений ОСП-72/87. 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Энергоатомиздат, 1988.
8. Александров А. В., Колбасов А. М. Радионуклидные исследования для защиты подземных вод от загрязнений. — М.: Энергоатомиздат, 1983.
9. Бертокс П., Радд Д. Стратегия защиты окружающей среды./Пер. с англ. — М.: Мир, 1980.
10. Громов В. В., Москвин А. И., Сапожников Ю. А. Техногенная радиоактивность Мирового океана. — М.: Энергоатомиздат, 1985.
11. Методические указания. Внедрение и применение ГОСТ 8.417-81 ГСИ. Единицы физических величин в области ионизирующих излучений 50-454-84. — М.: Изд. Стандартов, 1990.
12. Количественное обоснование единого индекса вреда. Публикация МКРЗ № 45. — М.: Энергоатомиздат, 1989.

Оглавление

Предисловие редактора перевода	5
Предисловие автора	11
1. Как проявляется воздействие на природу?	13
1.1. Естественные источники воздействия на природную среду	13
1.2. Сравнение результатов антропогенного вмешательства и естественных изменений природной среды	15
1.3. Сравнительная оценка факторов воздействия на природную среду	17
2. Изменения в атмосфере	18
2.1. Пыль и аэрозоли	18
2.1.1. Характеристика загрязнений	18
2.1.2. Возникновение загрязнений и время пребывания в атмосфере	19
2.1.3. Состояние загрязнений в атмосфере	22
2.1.3.1. Влияние загрязнений на тепловой режим атмосферы	22
2.1.3.2. Химические реакции в тропосфере и стратосфере	24
2.1.3.3. Роль загрязнений в процессах коррозии металлов и при разрушении силикатных покрытий	26
2.1.3.4. Влияние загрязнений на здоровье человека	26
2.1.3.4.1. Снижение активности УФ-лучей и образование витамина D	27
2.1.3.4.2. Силикоз и асбестоз	28
2.1.3.4.3. Воздействие металлической пыли	29
2.1.3.4.4. Пыль и аллергические заболевания	32
2.1.3.5. Влияние пыли на процесс фотосинтеза растений	32
2.1.4. Технические методы пылеочистки	35
2.1.5. Очистка воздуха от пыли с помощью растительности	39
2.2. Газы	40
2.2.1. Выбросы загрязнений в атмосферу, перенос и проникновение в организм	41
2.2.2. Предельные концентрации загрязняющих веществ в атмосфере при выбросах (абгазов)	44
2.2.3. Монооксид углерода	48
2.2.3.1. Источники образования CO	49
2.2.3.2. Токсичность	50
2.2.3.3. Связывание CO в природе и обеззараживание воздуха	52
2.2.4. Дioxid углерода	52
2.2.4.1. Химическое и биохимическое равновесие CO ₂ в атмосфере	52
2.2.4.2. Дioxid углерода в атмосфере	53
2.2.5. Дioxid серы	57
2.2.5.1. Естественные и антропогенные источники	58
2.2.5.2. Дioxid серы в атмосфере	58

2.2.5.3. Реакции в атмосфере и образование смога	61
2.2.5.4. Разрушение металлов, облицовки зданий и стекло	62
2.2.5.5. Физиологическое воздействие на людей и животных	66
2.2.5.6. Физиологическое воздействие на растения	67
2.2.6. Оксиды азота	68
2.2.6.1. Естественные и антропогенные источники	69
2.2.6.2. Окисление и химические превращения	71
2.2.6.3. Фотохимическое образование смога с окислительными свойствами	72
2.2.6.4. Суточная и годовая концентрация фотохимического озона	73
2.2.6.5. Действие NO_x и O_3 на организм человека	76
2.2.6.6. Биохимическое воздействие на растения	78
2.2.7. Проблемы гибели лесов	82
2.2.8. Технические методы сокращения выбросов	85
2.2.9. Фторхлоруглероды, N_2O и стратосферный озон	92
2.2.9.1. Происхождение фторхлоруглеродов и N_2O	93
2.2.9.2. Фотохимические реакции в стратосфере и озоновая дыра	94
3. Загрязнение грунтовых, речных и морских вод	98
3.1. Оценка загрязненности воды	99
3.2. Органические остатки	103
3.2.1. Вещества, разрушаемые микроорганизмами, и изменение состояния воды	103
3.2.2. Образование мочевины и аммиака в воде	105
3.2.3. Устойчивые и трудноразрушаемые вещества	105
3.2.4. Роль поверхностно-активных веществ	111
3.3. Неорганические остатки	113
3.3.1. Ионы, поступающие из удобрений и солей, используемых для снеготаяния при уборке снега и льда	113
3.3.2. Тяжелые металлы	116
3.3.3. Кислотные выбросы и гибель рыб	121
3.4. Методы очистки воды	123
3.4.1. Биологические методы очистки воды	123
3.4.2. Специальные методы очистки сточных вод	129
3.4.3. Очистка питьевой воды	132
4. Загрязнение почвы	135
4.1. Строение и состав почв	135
4.2. Уплотнение почвы	136
4.3. Изменения почвы в зависимости от способов ее обработки	138
4.4. Антропогенные загрязнения	140
4.4.1. Кислотные загрязнения и их химические последствия для почвы	140
4.4.2. Влияние тяжелых металлов на развитие растений	141
4.4.3. Пестициды в почве	144
4.4.4. Загрязнение почвы при использовании или очистных сооружений	146
4.4.5. Влияние водно-солевого режима почвы	147
4.5. Почва как составная часть ландшафта и жизненного пространства	148
5. Вещества, распространенные повсеместно, и их влияние на всю природу	150

6. Продукты питания и пищевые добавки	166
6.1. Загрязнение продуктов питания	166
6.2. Влияние обработки пищевых продуктов	171
6.3. Консервирование и упаковка продуктов	175
6.4. Токсины грибов некоторых видов и фитопланктона	178
6.5. Токсины природного происхождения в растительной пище	184
7. Токсичность предметов потребления	190
7.1. Средства борьбы с вредителями и возбудителями болезней сельскохозяйственных растений	191
7.1.1. Химическая классификация	191
7.1.2. Примеры абiotического и биотического разрушения пестицидов	193
7.1.3. Токсичность	195
7.1.4. Определение предельных концентраций	197
7.2. Препараты для химической чистки и стирки	200
7.3. Органические растворители при химической чистке и в составе лаков	202
7.4. Косметические и гигиенические средства	203
8. Радиоактивность	205
8.1. Что такое радиоактивность?	205
8.2. Физический и биологический периоды полураспада и полувыведения радионуклидов	208
8.3. Реакции в тканях организма, вызванные действием ионизирующего излучения (радиолиз)	210
8.4. Проблемы установления предельно допустимых доз облучения ..	214
8.5. Источники искусственной радионуклидной активности в природной среде	216
8.6. Радиоэкология	221
8.7. Ядерное оружие и ядерная зима	224
9. Заключение	226
Литература	227
Дополнительная литература	228

Учебное издание
Гюнтер Фелленберг

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ
Введение в экологическую химию

Заведующий редакцией академик О. А. Реутов
Зам. зав. редакцией канд. хим. наук Т. И. Почкаева
Ведущий редактор И. С. Беленькая
Художник Ю. С. Урманчиев
Художественный редактор Н. И. Лазарева
Технические редакторы Т. К. Такташова, Л. П. Чуркина
Корректор О. А. Рузанова

Лицензия ЛР № 010174 от 20.05.97 г.

Подписано к печати 25.07.97. Формат 60×90^{1/8}. Бумага офсетная. Гарнитура таймс.
Усл. печ. л. 14,50. Уч.-изд. л. 14,34. Изд. № 3/9050. Тираж 5000 экз. Зак. 2422. С 026.

Издательство «Мир» Государственного комитета Российской Федерации по печати
129820, Москва, И-110, ГСП, 1-й Рижский пер., 2.

ОАО «Внешторгиздат»
127576, г. Москва, ул. Илимская, 7