

Ю. И. Скурлатов, Г. Г. Дука, А. Мизити

ВВЕДЕНИЕ

В ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ

ХИМИЮ

Рекомендовано
Государственным комитетом Российской Федерации
по высшему образованию
в качестве учебного пособия
для студентов химических
и химико-технологических специальностей
высших учебных заведений



МОСКВА
"ВЫСШАЯ ШКОЛА"
1994

ББК 20.1
С 46
УДК 502

Надание выпущено в счет дотации, выделенной Комитетом
Российской Федерации по печати

Рецензенты: кафедра гидробиологии МГУ им. М.В. Ломоносова
(зав.кафедрой - проф. М.М. Тимченко); проф. Ю.Н. Кукушкин (зав.кафедрой
неорганической химии ЛГУ им. Ленсовета)

Скурлатов Ю.И. и др.

С 46 Введение в экологическую химию: Учеб. пособие для хим. и
хим. технолог. спец. вузов/Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити. — М.: Высш. шк., 1994. — 400 с.: ил.

ISBN 5-06-002593-4

Рассмотрена роль экологической химии в решении природоохранных задач. Обсуждаются химические аспекты загрязнения окружающей среды, закономерности трансформации загрязняющих веществ в атмосфере и гидросфере, механизмы химико-биологических процессов самоочищения и формирования биологической полноценности природной водной среды. Охарактеризованы методы очистки газовых выбросов и сточных вод, физико-химические и биологические методы контроля загрязняющих веществ и состояния объектов окружающей среды.

Книга предназначена для студентов, аспирантов и преподавателей химических и биологических факультетов высших учебных заведений, а также для научных работников и практиков, работающих в области охраны окружающей среды.

С 1502010000 — 112
001(01) — 94 63 — 93

ББК 20.1
57(069)

ISBN 5-06-002593-4

© Ю.И. Скурлатов, Г.Г. Дука, А. Мизити, 1994

ПРЕДИСЛОВИЕ

В условиях ускоренного научно-технического развития и бурного роста промышленного производства охрана окружающей среды стала одной из важнейших проблем современности, решение которой неразрывно связано с охраной здоровья нынешнего и будущего поколений людей. Это вызвано тем, что по мере развития производительных сил общества, роста масштабов использования природных ресурсов происходит все большее загрязнение окружающей среды отходами производства, ухудшается качество среды обитания человека и других живых организмов.

На современном этапе забота о сохранении природы заключается не только в разработке и соблюдении законодательств об охране Земли и ее недр, лесов и вод, атмосферного воздуха, животного и растительного мира, но и в познании закономерностей причинно-следственных связей между различными видами человеческой деятельности и изменениями, происходящими в природной среде.

Поскольку любые изменения в окружающей среде являются отражением изменения направленности протекающих в ней химических и химико-биологических процессов, познание закономерностей природных процессов и управление уровнем воздействия на них со стороны человека служит одной из приоритетных задач химии.

Для комплексного решения задач защиты окружающей среды необходимы специалисты широкого профиля, в частности в области химии окружающей среды. Однако до начала 80-х годов подготовка таких специалистов не велась, не было ни книг, ни учебников по химии окружающей среды. Одной из причин этого является широта рассматриваемой проблемы. По словам автора книги "Химия окружающей среды" Дж. Бокриса, "эта проблема столь же широка, как и сама химическая наука".

Изданная в 1983 г. монография А.Я. Сычева и др. "Каталитические реакции и охрана окружающей среды" не восполняет пробела. В связи с этим остро назрела необходимость создания учебника или учебного пособия для студентов химических специальностей по вопросам защиты окружающей среды, тем более что дальнейшая интенсификация сельского хозяйства и промышленного производства немыслима без прогнозирования возможных экологических последствий, связанных с химическим загрязнением окружающей среды.

В предлагаемой книге рассмотрены химические и химико-биологические процессы в окружающей среде, даны общие представления о состоянии среды обитания, о влиянии на нее деятельности человека и о проблемах рационального использования природных ресурсов. Эти вопросы и составляют, по сути, предмет зародившейся на стыке экологии и химии науки — экологической химии.

С позиций современных представлений физической химии, химической физики и биологической химии в книге обсуждаются влияние загрязняющих веществ на природные химико-биологические процессы, способы предотвращения попадания их в среду обитания живых организмов, изменения в биологических объектах и в биосфере в целом, происходящие в результате загрязнения окружающей среды.

Из всех сред обитания (атмосфера, почва, вода) наибольшим воздействиям со стороны человека подвержена вода. Вода — неотъемлемая составляющая почвенных экосистем и атмосферной влаги. Загрязнения, выбрасываемые в атмосферу или вносимые в почву, рано или поздно в трансформированном или неизменном виде поступают в водоемы. Поэтому процессам в водной среде в данной книге уделяется наибольшее внимание.

Наряду с общими представлениями о химических и биологических процессах, протекающих в окружающей среде, в книге большое внимание уделяется методам очистки сточных вод и газовых выбросов. Тем самым сделана попытка в рамках единого подхода охватить широкий круг вопросов теории и практики защиты окружающей среды с позиций экологической химии.

Книга написана на базе курса лекций, прочитанного в 1985—1992 гг. студентам химического факультета Молдавского Государственного университета, а также студентам Московского высшего химического колледжа (1991 г). Широко используются материалы I, II Всесоюзных и III Международной школ по экологической химии водной среды (г. Кишинев — 1985 г., г. Ереван — 1988 г., г. Алма-Ата — 1990 г.), проведенных по инициативе и с активным участием авторов, а также материалы, полученные по проекту 02.03—31 "Формы и пути миграции пестицидов и химикатов" советско-американского сотрудничества в области охраны окружающей среды.

В написании книги приняли участие: зав. лабораторией гидроэкохимических процессов Института химической физики РАН, чл.-кор. Российской Академии естественных наук, проф. д.х.н. Ю.И. Скурлатов; зав. кафедрой промышленной и экологической химии химического факультета Молдавского Государственного университета, зав. лабораторией прикладной экологической химии, чл.-кор. Академии Наук республики Молдова проф., д.х.н. Г.Г. Дука; декан инженерного факультета Рим-

ского университета, зав.кафедрой санитарной и экологической инженерии Аурелио Мизити — известный за рубежом специалист в области инженерных методов очистки газовых приборов, водоочистки и водоподготовки.

Авторы выражают сердечную признательность фактическим соавторам книги, сыгравшим решающую роль в становлении экологической химии как самостоятельной научной дисциплины и оказавшим неоценимую помощь при написании данного пособия, — д.х.н. Е.В. Штамм и проф., д.х.н. А.П. Пурмалю.

Авторы благодарны всем сотрудникам лаборатории гидроэкохимических процессов ИХФ РАН и лаборатории прикладной экологической химии Молдавского Госуниверситета, а также сотрудникам других организаций, участвовавшим в совместных исследованиях и принимавшим активное участие в становлении экологической химии как самостоятельной научной дисциплины.

ВВЕДЕНИЕ

Одна из особенностей ситуации на сегодняшний день заключается в том, что изменения в окружающей среде опережают темпы развития методов контроля и прогнозирования ее состояния. Пока что человек лишь констатирует неблагоприятные экологические явления и не может их предотвратить. Необходим качественно новый подход к описанию состояния окружающей среды как динамической химико-биологической системы.

Научные исследования в области охраны окружающей среды должны быть направлены на снижение возможных отрицательных последствий того или иного вида хозяйственной деятельности, на разработку эффективных методов очистки газовых выбросов и сточных вод, на обоснование норм допустимых воздействий на природные экосистемы.

Необходимы данные о том, как ведут себя, какие испытывают превращения, к каким последствиям приводят те или иные химические вещества, попадающие в биосферу. С констатации происходящих в природе изменений необходимо переходить к их прогнозированию и управлению качеством среды обитания. При этом традиционные методы физико-химического и биологического анализов служат подспорьем в оценке состояния и динамических характеристик природных экосистем.

В этой ситуации возрастает природоохранная роль химии. Связано это с необходимостью создания экологически чистых химических производств и использования достижений химии для решения проблем очистки сточных вод и газовых выбросов, утилизации и переработки отходов, с применением методов физической химии и химической кинетики для оценки уровня загрязнений и допустимых нагрузок на природные объекты по химическим загрязняющим веществам.

Кроме того, необходимо иметь в виду, что в основе процессов жизнедеятельности, как и в основе изменения химического состава окружающей среды, лежит химический акт, представляющий собой превращение исходных веществ в продукты их трансформации. Любой химико-биологический процесс представляет собой совокупность химических актов, определяющих механизмы процесса. Соответственно для описания и управления динамически равновесным состоянием

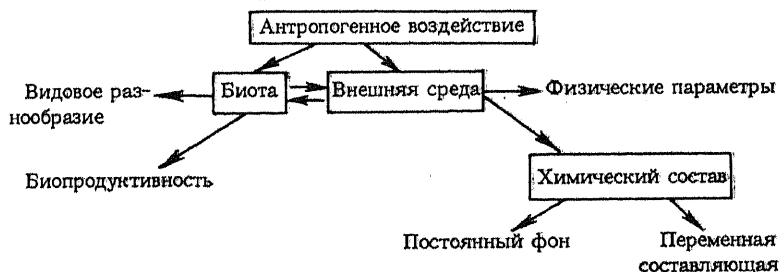
экосистем в условиях возрастающих масштабов человеческой деятельности необходимо знание химических механизмов взаимодействия между человеком, средой обитания и отдельными экологическими подсистемами.

Биологический аспект такого взаимодействия находится в ведении *химической экологии* как "науки о химических взаимодействиях между живыми организмами или между живой и неживой природой" (Барбье). Химический аспект касается в основном качественного и количественного состава химических загрязнений и их превращений в окружающей среде. Эти вопросы находятся в компетенции экологической химии.

Термины "химическая экология" и "экологическая химия" подчеркивают взаимосвязь химии и экологии. Каждая из этих наук представляет собой систему научных дисциплин. *Экология* как наука о закономерностях взаимосвязей и взаимодействиях организмов и их систем друг с другом и со средой обитания трансформировалась в науку о структуре природы. *Химия* как наука о веществах, их строении и превращениях описывает состав и свойства компонентов природы на атомно-молекулярном уровне. Обе эти дисциплины, взаимно дополняя друг друга, призваны создать научные основы природопользования и охраны природы, способствовать оптимизации взаимодействия человека с природой.

В свете сказанного *экологическую химию* следует определять как науку о процессах, определяющих химический состав и свойства объектов окружающей среды.

В основе экологической химии лежит рассмотрение процессов в окружающей среде в их химическом аспекте с учетом влияния антропогенных воздействий как на биотические, так и на абиотические компоненты природной среды:



Биотическая составляющая природной среды (флора и фауна) — *биота* — и окружающая ее внешняя среда находятся в динамическом экохимическом равновесии. При этом биологическими показателями полноценности среды обитания служат видовое разнообразие и био-

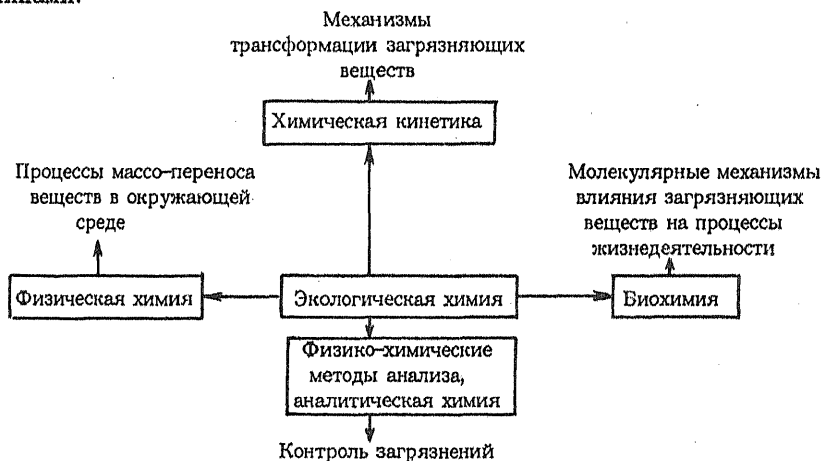
продуктивность экосистемы по сравнению с экосистемами, не подверженными антропогенному воздействию (воздействию со стороны человека).

Состояние внешней среды обитания можно оценить по совокупности физических и химических параметров. Под влиянием антропогенных воздействий может происходить изменение как физических характеристик (температура, освещенность, массоперенос), так и химического состава среды.

При рассмотрении химического состава среды необходимо иметь в виду две возможные ситуации. 1. Содержание анализируемого вещества определяется равновесными физико-химическими процессами. Содержание таких веществ в среде определяется геохимическими факторами и фоновым загрязнением, характерными для данного региона. 2. Содержание вещества определяется скоростью его поступления и кинетикой последующей убыли (массоперенос, трансформация, биодegradация и т.д.). При равенстве скоростей поступления и убыли вещества устанавливается стационарное содержание его в системе. При этом "мгновенная" концентрация вещества в среде малоинформативна, так как в следующее "мгновение" она будет иной. В этом случае для характеристики состава среды необходимо знать кинетические параметры образования и превращения вещества либо осуществлять непрерывный контроль за его содержанием.

В рамках "кинетического" рассмотрения открывается принципиальная возможность прогнозирования поведения веществ в природной среде, а также последствий того или иного антропогенного воздействия на состояние окружающей среды.

Экологическая химия тесно связана с другими научными дисциплинами:



Как видно, базовыми научными дисциплинами экологической химии являются физическая химия, химическая кинетика, аналитическая химия и биохимия. Включая в себя разделы этих дисциплин в свете природоохранной тематики, экологическая химия обладает и присущими ей особенностями как комплексной науки о химических процессах в окружающей среде. Она призвана описывать динамику экокхимических процессов в объектах окружающей среды, а также в искусственных экосистемах, прогнозировать и регулировать экологические последствия антропогенных воздействий на природную среду.

В поле зрения экологической химии находятся такие направления исследований:

- 1) разработка рекомендаций по снижению уровня химического загрязнения окружающей среды наиболее опасными веществами;
- 2) совершенствование технологических процессов переработки сырья, утилизации отходов, очистки газовых выбросов и сточных вод;
- 3) прогнозирование поведения химических загрязнений в окружающей среде под влиянием природных и антропогенных факторов;
- 4) разработка способов управления состоянием загрязнения объектов природной среды.

В практическом плане можно выделить три главные задачи экологической химии, от решения которых зависит сохранение среды обитания.

I. Изменение существующих технологических процессов, направленное на снижение энерго- и ресурсоемкости производств, сведение к минимуму выбросов в атмосферу и гидросферу. Речь идет о разработке новых и модификации существующих технологий с учетом требований охраны окружающей среды. Решение этой задачи достигается одновременно несколькими путями: инженерно-организационными (комплексное использование сырья, безотходное производство, водооборотные схемы и т.д.) и химико-технологическими (повышение селективности и оптимизация режима процессов, проведение реакций в мягких условиях, разработка новых катализаторов, замена отдельных стадий процессов на экологически более чистые и т.д.).

II. Очистка выбрасываемых в атмосферу газов и сбрасываемых в водоемы сточных вод от наиболее вредных веществ. Решение этих вопросов тесно связано с экономикой производства. Затраты на очистку отходов зависят от требуемой глубины очистки. Существует предел очистки, определяемый экономической производством, после которого производство становится нерентабельным. Значит, необходимо увеличение эффективности работы очистных сооружений при сохранении, а лучше — при снижении затрат на очистку. Резервы химии здесь еще велики, а возможности далеко не исчерпаны. Речь идет как о локаль-

ной очистке выбросов отдельных цехов и предприятий, так и об очистке городских сточных вод, утилизации твердых и жидких отходов.

III. Оценка воздействия на окружающую среду загрязняющих веществ. Здесь возникают два аспекта: с одной стороны, проблема токсичности поступающих в окружающую среду загрязняющих веществ, с другой — миграция и трансформация вещества под влиянием природных факторов. Роль экологической химии заключается в оценке скорости трансформации загрязняющих веществ в зависимости от факторов среды. Кинетические параметры могут затем использоваться в математических моделях для прогнозирования поведения загрязняющих веществ в объектах окружающей среды.

**ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ
НА СОВРЕМЕННОМ ЭТАПЕ**

§ 1.1. БИОСФЕРА И ПРОИСХОЖДЕНИЕ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

Возникновение жизни на Земле тесно связано с эволюцией планет. Поэтому, приступая к обсуждению этого вопроса, начнем издалека — с возникновения Солнечной системы. Произошло это около 5,5 млрд. лет назад. О том, как это было, можно лишь догадываться на основе новейших исследований в области астрофизики — взрыв пра-Солнца с последующей конденсацией межзвездного вещества. Во всяком случае взаимодействие центробежных сил и сил гравитации привело к концентрированию и расщеплению вещества с образованием Солнца и газопылевых облаков — предшественников будущих планет.

На Солнце в условиях плотного сжатия и высоких температур начались термоядерные процессы, сопровождающиеся излучением огромного количества энергии в виде радиационного и всего спектра электромагнитного излучений. В недрах Солнца температура достигает 15 млн.град., а на поверхности температура плазмы составляет около 6000°С.

Расслоившееся вещество в процессе гравитационного сжатия сконцентрировалось с образованием разноудаленных от Солнца планет.

В зависимости от расстояния от Солнца химический состав планет различен. Наиболее удаленные планеты (Плутон, Нептун, Уран) представляют собой сгустки самых легких элементов и простейших химических соединений (водород, гелий, аммиак, вода, метан, другие гидриды и оксиды). Температура на поверхности этих планет составляет 40—55 К. Атмосфера у них (кроме Плутона, у которого атмосфера отсутствует) состоит в основном из гелия и водорода.

Напротив, ближайшая к Солнцу планета — Меркурий — состоит преимущественно из тяжелых элементов. Атмосфера у Меркурия отсутствует. Поверхность этой планеты подвержена либо испепеляющему воздействию солнечного излучения (температура ее поднимается до нескольких сотен градусов), либо, напротив, воздействию космического холода. Средняя температура здесь составляет 400 К, ни о какой органической жизни не может быть и речи.

На Венере, "планете бурь", удаленной от Солнца на расстояние 110 млн.км, очень высокая температура поверхности (700 К), что связано с "парниковым эффектом" — в густой атмосфере Венеры большое содержание CO_2 (90%). Атмосферное давление на поверхности Венеры достигает 300 атм. Облака в атмосфере этой планеты состоят из кристаллической серной кислоты, что придает Венере особенно яркое сияние на земном небе. Вода здесь в свободном виде практически отсутствует.

На Марсе (230 млн.км от Солнца) другая картина: атмосфера здесь очень разрежена. Средняя температура поверхности планеты составляет всего 200 К. Вода, содержание которой в атмосфере ничтожно мало, находится здесь либо в виде холодного пара, либо в виде полярных снежных "шапок".

А вот Земле всего досталось в меру: расстояние от Солнца оказалось оптимальным — 150 млн.км. Набор химических элементов на Земле включает практически всю периодическую систему, причем самый распространенный элемент — кислород. Он составляет 89 вес.% воды, около 50% песка, глины, известняка и горных пород вулканического происхождения, образующих основную массу земной коры. В земной коре много металлов, в частности железа, различных минералов, карбонатов. Но главное, на Земле много воды и температурный режим на ее поверхности таков, что вода здесь находится во всех трех агрегатных состояниях.

Возраст Земли сейчас насчитывает 4,6 млрд. лет. По геологической шкале Кэлдэра, согласно которой 100 млн. лет принимаются за один "год", Земле сейчас 46 "лет". Год "рождения" Земли установлен на основании измерения содержания изотопов свинца в древнейших породах, содержащих уран-238.

Молодая Земля была совсем иная, чем сегодня. Очень активна была вулканическая деятельность. Формирование плотной атмосферы вокруг остывающей Земли происходило за счет паров и газов, выделяющихся в результате дегазации мантии вследствие саморазогрева и частичного расплавления материала планеты и выделения газообразных веществ, существовавших в протопланетном газопылевом облаке в виде льда. Газы, извергавшиеся вулканами в течение первых 500 млн. лет существования нашей планеты, состояли главным образом из водорода, водяного пара, метана и оксидов углерода с примесью соединений серы. Конденсация водяного пара, приведшая к образованию Мирового Океана, произошла 4 млрд. лет назад.

Процессы испарения воды, выпадения ее на сушу в виде мокрых осадков и стекания вновь в Океан (гидрологический цикл) привели к растворению в воде множества минеральных солей. Растворение атмосферного углекислого газа в воде с образованием нерастворимых

карбонатов привело к образованию осадочных пород. Другие атмосферные газы также растворялись в воде, а наиболее легкие (водород, гелий) со временем диссипировали в открытый космос.

Важной отличительной особенностью атмосферы ранней Земли являлось отсутствие в ней свободного кислорода. Он не мог накапливаться в атмосфере, содержащей большие количества газов, обладающих восстановительными свойствами (H_2 , CH_4 , H_2S и др.), в условиях продолжающейся вулканической деятельности, тем более при высоком содержании в воде в растворенном виде восстановленных ионов металлов (главным образом ионов железа).

Можно представить, какой гигантский химический газожидкостный реактор представляли атмосфера Земли и Океан. К тому же жесткий солнечный ультрафиолет почти беспрепятственно достигал поверхности Земли. В результате атмосферных электрических разрядов и вулканической деятельности в зоне высоких температур ($900-1000^\circ C$) осуществлялось множество химических реакций. Плюс к этому — высокий уровень ионизирующего излучения. Не удивительно, это показали и модельные эксперименты, что в анаэробных условиях под влиянием всех этих факторов эффективно протекали абиотические процессы синтеза из простых газов разнообразных химических веществ, в том числе и органических соединений, включая углеводороды, альдегиды, кетоны, карбоновые и аминокислоты. В результате химической эволюции материи, круговорота органических соединений образовывались все более и более сложные структуры. Предпосылкой прогрессирующего усложнения структуры явилось отсутствие деструкции молекул органических соединений до углекислого газа и воды, как это происходит в современной атмосфере при участии кислорода. Под действием УФ-света, в результате разрыва связей и процессов ионизации происходило не окисление, а распад молекул на отдельные фрагменты (свободные радикалы), которые служили строительным материалом для образования других соединений. Так, энергия солнечного излучения постепенно запасалась в виде все большего количества органического вещества все более сложных структур. Процессы деструкции органических веществ в водной среде под воздействием жестких УФ-лучей протекают не столь эффективно, как в атмосфере, так что стационарная концентрация органических веществ в условиях их образования и разрушения была, по-видимому, значительной. При этом происходил своего рода абиотический "естественный отбор" химических молекул в направлении усложнения молекулярных структур и накопления в Океане наиболее устойчивых из них.

По оценкам специалистов, с учетом известных квантовых выходов реакций фотохимического синтеза amino- и оксикислот из простых

газов содержание органических веществ в водах первобытного Океана могло достигать 1%. Во всяком случае концентрация органических веществ в таком "бульоне" оказалась достаточной для возникновения и поддержания на первых стадиях эволюции примитивных форм жизни.

По мнению Фолсома (1982), самопроизвольное зарождение химическим путем макромолекул, воспроизводящих себе подобных, несущих и передающих "наследственную" информацию, произошло 3,8 млрд. или более лет назад; такой возраст имеют породы, сохранившие остатки примитивных микроорганизмов. Земле, по Кэлдэру, исполнилось тогда всего 8 "лет". В осадочных породах свазилендской системы (Южная Африка), возраст которых составляет 3,4 млрд. лет, обнаружены остатки уже сформировавшихся микроорганизмов.

Бурному развитию жизни в Океане способствовала высокая концентрация в воде различных растворенных веществ. Под воздействием солнечной радиации, мощного фактора радиационного мутагенного воздействия, началась эволюция жизни на Земле. Поначалу жизнь брала из окружающей среды все готовое, получала энергию путем ассимиляции органического вещества, образовавшегося в ходе абиотического синтеза. Это так называемые гетеротрофные, нефотосинтезирующие организмы, главным образом бактерии. Появились и автотрофные, фотосинтезирующие бактерии, использовавшие энергию солнечного света для окисления растворенных в воде газов. В качестве

окислителей эти бактерии использовали CO_2 , N_2 , SO_4^{2-} , NO_3^- и другие богатые энергией неорганические молекулы. Донорами электрона (водорода) служили CH_4 , NH_3 , H_2S , растворенные в воде органические вещества.

Где-то около 3,5 млрд. лет назад произошло знаменательное, но, по-видимому, закономерное в ходе эволюции биологической жизни событие — в качестве донора водорода некоторые бактерии "научились" использовать воду. Это ознаменовало появление автотрофных фотосинтезирующих организмов, продуцирующих во внешнюю среду молекулярный кислород. До этого момента свободный кислород появлялся в атмосфере лишь за счет ультрафиолетовой радиации паров воды.

В результате деятельности таких фотосинтезирующих микроорганизмов началась перестройка химического состава атмосферы Земли: цианобактерии (или сине-зеленые водоросли — так называются древнейшие, живущие и поныне фотосинтезирующие организмы) начали извлекать из атмосферы CO_2 и выделять O_2 . Кислород постепенно окислял восстановительные эквиваленты в воде и воздухе. На

основании изучения ископаемых остатков древних организмов и изменений процессов формирования осадочных пород удается определить момент перехода от анаэробной — восстановительной — атмосферы к аэробной — окислительной.

Процесс окисления восстановительной атмосферы продолжался долго, около 2 млрд. лет. Основным потребителем O_2 являлись растворенные в водах древнего Океана в большом количестве ионы Fe^{2+} . Растворимые соединения двухвалентного железа входили в состав минералов земной коры и включались в миграционные процессы вследствие выветривания и эрозии. Фактически ионы железа служили катализаторами окисления молекулярным кислородом веществ с выраженными восстановительными свойствами. Очевидно, формирование собственно аэробной атмосферы Земли началось, когда были окислены все содержащиеся в воде запасы веществ-восстановителей и скорость поступления в окружающую среду свободного кислорода превысила скорость восстановления ионов железа или других переходных металлов — катализаторов процессов окисления молекулярным кислородом. Произошло это около 2 млрд. лет назад, когда Земле исполнилось 26 "лет".

Содержание свободного кислорода в атмосфере постепенно нарастало. На протяжении 1,5 млрд. лет обитатели Земли приспосабливались к существованию в аэробной среде. Появление свободного кислорода в атмосфере Земли явилось фактором, способствующим появлению многоклеточных организмов. Обнаруженные в отложениях верхнего докембрия многие виды многоклеточных организмов, часть из которых существует и поныне, указывают, что произошло это около 700 млн. лет назад.

Рост содержания O_2 в атмосфере привел к возникновению озонового слоя, защищающего поверхность Земли от жесткого ультрафиолетового излучения Солнца. Это дало новое направление эволюции жизни: 400 млн. лет назад жизнь вышла на сушу, поверхность Земли в ее 42 "года" покрылась пышной растительностью, появились животные. Появление растительности ускорило процесс фотосинтеза, состав атмосферы вскоре достиг стационарного, современного уровня.

В результате процессов жизнедеятельности состав атмосферы оставался постоянным на протяжении многих миллионов лет. Тем самым в ходе эволюции на Земле возникла саморегулирующаяся химико-биологическая система (гомеостаз), способная поддерживать благоприятные для существования жизни условия внешней среды. Согласно идее основоположника учения о биосфере В.И. Вернадского, "жизнь создает в окружающей ее среде условия, благоприятные для своего существования".

Биосфера (*bios* — жизнь, *sfera* — шар) представляет оболочку жизни планеты — область существования живого вещества.

В основе учения о биосфере лежит понимание диалектического единства, взаимосвязи и взаимообусловленности процессов, происходящих между минеральной, водной и газообразной оболочками Земли, всеобщими в них, или, как писал Вернадский, всюдности, живого вещества.

Живое вещество оказывает непрерывное воздействие на неживую природу, преобразуя и формируя облик планеты и создавая целостную динамическую систему.

Гипотеза о существовании глобального гомеостаза предполагает наличие в биосфере замкнутых механизмов биологического круговорота веществ и механизмов обратной связи, ответственных за достижение состояния устойчивого равновесия при изменении внешних условий. Выяснение этих механизмов позволило бы определить пределы устойчивости как всей биосферы в целом, так и отдельных экосистем. О том, что резервы устойчивости биосферы велики, свидетельствует такой эпизод из "жизни" Земли. Около 65 млн. лет назад Земля попала под метеоритный "ливень". В результате лесных пожаров резко возросла запыленность атмосферы, температура понизилась по меньшей мере на 10°С, был разрушен защитный озоновый слой. Конечно же со "сцены" жизни ушли многие представители животного мира, в частности навсегда исчезли динозавры, но постепенно прежнее тепловое и радиационное равновесие восстановилось. Земля оправилась от метеоритной "атаки", и жизнь вновь начала бурно развиваться.

Миллион лет назад в эволюции жизни на Земле произошло очередное "чудотворное" событие — появился человек, сознательно воздействующий на окружающую среду. Поначалу человек был лишь одним из звеньев экологической цепи, его сознание было направлено в основном на добычу пищи, спасение от хищных зверей, поиск источников тепла — всего того, что существует в природе без него, но может быть полезным и необходимым для человека. Лишь совсем недавно (всего 30 "секунд" назад по шкале Кэлдэра), после изобретения паровой машины, человек начал стремительно набирать индустриальную мощь.

§ 1.2. ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ И МАТЕРИАЛЬНЫЙ БАЛАНС БИОСФЕРЫ

Современная биосфера адаптирована к существующему климату и его природным флуктуациям. При этом средние характеристики климата Земли, в частности ее среднегодовая температура, обладают удивительным постоянством: средняя температура поверхности Земли

составляет 15°C . Среднетемпературные флуктуации не превышают 10°C за 10^5 лет, 1°C за 10^3 лет и составляют десятые доли градуса Цельсия за время порядка 100 лет (рис. 1).

Из физики известно (соотношение Стефана — Больцмана, устанавливающее зависимость теплового излучения абсолютно черного тела от температуры), что изменение температуры на $0,1$ К происходит при изменении потока излучения на $0,1\%$.

В равновесном состоянии, когда температура Земли не меняется, энергия солнечного излучения, падающего на Землю, совпадает с энергией теплового излучения Земли. С учетом разницы температур поверхности Солнца ($T_{\text{C}} = 6000$ К) и Земли ($T_{\text{З}} = 300$ К) можно заключить, что каждый фотон солнечного излучения распадается в среднем на $T_{\text{C}}/T_{\text{З}} = 20$ фотонов теплового излучения Земли.

Если бы Солнце посылало на Землю ту же энергию, но в виде теплового излучения Земли (т.е. при $T_{\text{C}} = T_{\text{З}}$), температура Земли поддерживалась бы на прежнем уровне, но солнечный фотон не претерпевал бы изменений. Земля оставалась бы теплой, но на ней

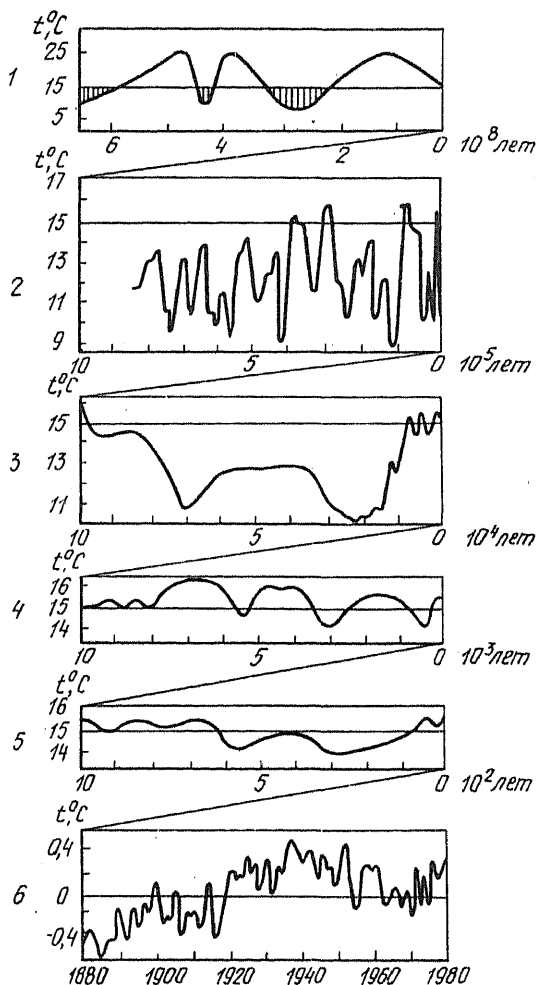


Рис. 1. Изменения средней температуры земной поверхности:

1 — за последние 600 млн. лет (заштрихованные участки — колебания температуры в ледниковые периоды); 2 — увеличение временной шкалы в 1000 раз; 3—5 — увеличение временной шкалы предыдущего графика в 10 раз; 6 — реконструкция среднегодовых температур Северного полушария за последние 100 лет (средняя температура известна с меньшей точностью, чем отклонения от нее. Поэтому на вертикальной шкале отложены отклонения от среднеземной температуры. Горшков В.Г., 1990)

не происходило бы никаких процессов и не могла существовать жизнь. Таким образом, именно в результате распада солнечных фотонов происходят все наблюдаемые в биосфере процессы.

По закону сохранения энергии в отсутствие атмосферы тепловой поток от Земли должен был бы совпадать с потоком солнечной энергии, поглощенной поверхностью Земли. Расчеты показывают, что при этом температура поверхности Земли составляла бы 5°C . Тот факт, что реальная температура земной поверхности на 10°C выше, связано с наличием атмосферы. Энергия процессов испарения и диссипации макроскопических движений переходит в тепловую энергию, поглощаемую атмосферой. Тепловое излучение поверхности Земли также поглощается атмосферой. При этом суммарная теплота, поглощаемая атмосферой, превращается в тепловое излучение, часть которого уходит в космическое пространство, а другая часть направляется обратно на поверхность Земли и оттуда вновь поступает в атмосферу. Это явление аналогично увеличению температуры в парниках и называется парниковым эффектом.

Наличие парникового эффекта связано с присутствием в атмосфере неравномерно в ней распределенных паров воды, частично сконцентрированных в виде облаков. Около 10% изменения температуры за счет парникового эффекта обеспечивает равномерно распределенный в атмосфере углекислый газ, содержание которого в 16 раз меньше, чем паров воды. Остальные газы в атмосфере определяют менее 1% парникового эффекта. Данные об энергетических масштабах природных процессов приведены в табл. 1.

Т а б л и ц а 1. Потоки энергии у поверхности Земли¹

Вид энергии	Мощность, 10^{12} Вт (ТВт)
Поглощение солнечной радиации атмосферой и земной поверхностью	10^5
Расход на испарение воды:	
моря и океаны	$4 \cdot 10^4$
суша	$5 \cdot 10^3$
растения (транспирация)	$3 \cdot 10^3$
Явные турбулентные потоки теплоты	$1 \cdot 10^4$

¹ Горшков В.Г. Энергетика биосферы и устойчивость состояния окружающей среды. М., 1990.

Вид энергии	Мощность, 10^{12} Вт (ТВт)
Перенос теплоты с экватора к полюсам:	
атмосферой	$1 \cdot 10^4$
океаном	$2 \cdot 10^3$
Ветер	$2 \cdot 10^3$
Океанские волны	$1 \cdot 10^3$
Фотосинтез	10^2
Гравитационная энергия осадков	10^2
Гидроэнергия речного стока	3
Геотермальная энергия	30
Вулканы и гейзеры	0,3
Приливы и отливы	1
Лунный свет, падающий на Землю	0,5
Свет звезд	10^{-4}
Современное мировое энергопотребление человека	10

Энергия солнечного излучения, поступающего на Землю, составляет около $1,3 \cdot 10^{21}$ ккал/г ($1 \text{ ккал/г} = 1,35 \cdot 10^{-4}$ Вт). Примерно 28% этой энергии отражается от атмосферы и земной поверхности. Остальная часть (рис. 2) поглощается атмосферой ($2,5 \cdot 10^{20}$ ккал/г), океанами и морями ($4,4 \cdot 10^{20}$ ккал/г) и сушей ($1,9 \cdot 10^{20}$ ккал/г). В процессах фотосинтеза в растениях и микроорганизмах в химическую энергию преобразуется около $(3-6) \cdot 10^{17}$ ккал/г, т.е. всего 0,03% падающей на Землю солнечной энергии. Лишь небольшая доля этой энергии используется человеком: около $8 \cdot 10^{15}$ ккал/г в качестве топлива и около $4 \cdot 10^{15}$ ккал/г в виде пищи. Из приведенных цифр следует, что около $1/3$ солнечного излучения отражается в космос, около $1/3$ оставшегося излучения поглощается атмосферой и в результате средний поток солнечной энергии, доходящий до поверхности Земли, оказывается уменьшенным примерно в два раза. Около $1/3$ остаточной энергии преобразуется поверхностью суши в уходящее в космос тепловое излучение без генерации заметных макроскопических движений. Более $1/3$ энергии затрачивается на испарение воды и генерацию турбулентных потоков теплоты в атмосфере и Океане.

Как указывалось в начале параграфа, флуктуации температуры Земли на $0,1^\circ\text{C}$ связаны с изменениями потока солнечного излучения на 0,1%. Это означает, что в течение нескольких десятков лет допустимо без ущерба для существующего климата и живых организмов изменение потока энергии в биосферу на величину порядка 100 ТВт.

Этот дополнительный приток энергии может быть вызван сжиганием ископаемого топлива, ядерной энергетикой, утилизацией солнечной энергии и т.д.

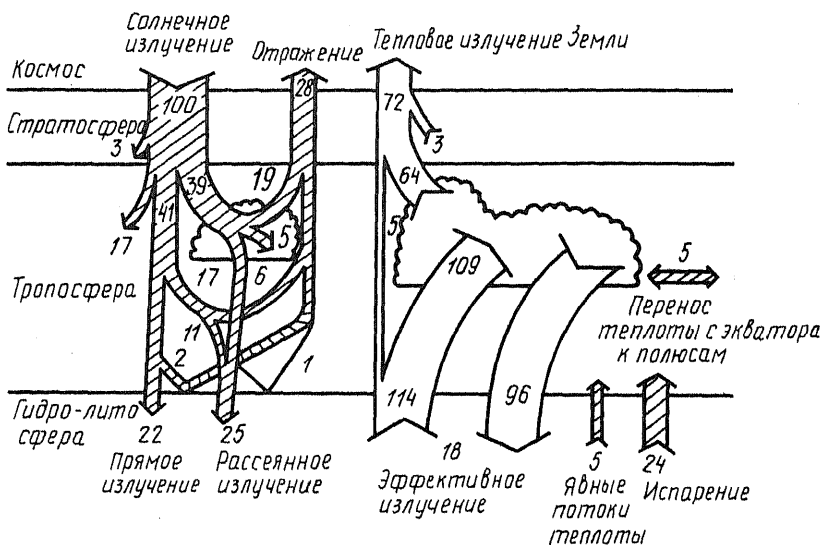


Рис. 2. Распределение мощности солнечного излучения (заштрихованные стрелки — распределение солнечной радиации в процентах к падающей на Землю мощности солнечного излучения. Незаштрихованные стрелки — распределение теплового излучения Земли. Горшков В.Г., 1990)

Современное энергопотребление человека составляет 10 ТВт, и, следовательно, в принципе допустимо увеличение энергопотребления по сравнению с современным уровнем примерно в 10 раз. Таков *климатический предел* энергопотребления.

Полная биосферная мощность первичной продукции (фотосинтеза) определяется водным режимом на суше и структурой водных сообществ в Океане. На фотосинтез расходуется 100 ТВт солнечного излучения, что находится на пределе мощностей, не изменяющих естественные температурные флуктуации. Это, по-видимому, не случайное совпадение: мощность биосферы достигла максимальной мощности, совместимой с устойчивостью климата. Это означает, что в рамках современного климата полная биосферная мощность увеличена быть не может.

Согласно закону сохранения энергии, в рамках стабильного клима-

та человечество может употребить для своих нужд (пища, содержание скота, потребление древесины и т.д.) не более полной мощности всей биосферы — не более 100 ТВт, т.е. примерно на порядок больше по сравнению с существующим уровнем. Таков *биологический предел* потребления.

Оба указанных предела — климатический и биологический — имеют приписываемое им значение лишь в условиях сохранения биосферы. Поэтому реально существующим для развития человеческой цивилизации пределом является *экологический предел*. Он связан с поддержанием устойчивости окружающей среды.

Биохимические процессы в живом мире Земли поддерживаются внешней солнечной энергией и сводятся к синтезу и разложению органических веществ. Окружающая среда включает вещества и живые организмы (биоту), с которыми взаимодействует заданный живой организм. При этом под биосферой понимаются биота и окружающая среда в глобальных масштабах. В биосферу включается также и внешняя среда (например, верхние слои атмосферы), в которой нет живых организмов, но которая достаточно интенсивно перемешивается с окружающей биотой средой.

Прежде всего окружающая среда характеризуется концентрациями химических соединений, потребляемыми живыми организмами. Для организмов, разлагающих органические вещества, важны величины концентрации и формы существования органических веществ и кислорода в почве, воде, воздухе.

Для организмов, синтезирующих органические вещества, существенны концентрации углекислого газа, соединений азота, фосфора и многих других элементов, называемых часто *биогенами* и входящих в состав живых организмов. Возникает вопрос: являются ли концентрации биогенов в окружающей среде случайными, зависящими лишь от абиогенных геохимических процессов, или же эти концентрации поддерживаются биотой на оптимальном для жизни уровне?

Очевидно, в первом случае биота должна была бы непрерывно приспосабливаться к изменяющейся окружающей среде. Характерный масштаб времени изменения концентрации биогенных веществ за счет геохимических процессов оценивается величиной порядка 100 тыс. лет. Ясно, что за период эволюции жизни на Земле концентрации практически всех биогенов могли бы измениться на несколько порядков и принять значения, при которых существование жизни стало бы невозможным. Из этого следует практически однозначный вывод, что живые организмы не должны использовать в процессах жизнедеятельности вещества, концентрации которых не могут регулироваться биологическими процессами. Более того, биологически регулируемые

процессы и концентрации веществ должны определять также приемлемые для жизни характеристики окружающей среды: температуру, спектральный состав доходящего до поверхности Земли солнечного излучения, режим испарения и выпадения водных осадков на суше и т.д.

Конечно же биота не может изменить такие характеристики природы, как поток солнечной радиации за пределами Земли, приливы — отливы, вулканическую деятельность. Однако неблагоприятные изменения и случайные флуктуации этих характеристик биота может компенсировать путем направленного изменения управляемых ею концентрацией биогенов в окружающей среде.

Воздействие биоты на окружающую среду сводится к синтезу органических веществ из неорганических и к разложению органических веществ на неорганические составляющие, т.е. к изменению соотношения между содержанием органических и неорганических веществ в биосфере. Скорость синтеза органических веществ определяет продукцию, а скорость их разложения — деструкцию.

Продукцию и деструкцию выражают обычно в единицах массы органического углерода, синтезируемого или разлагаемого в единицу времени. Это связано с тем, что органические вещества, входящие в состав живых организмов, имеют относительно постоянное соотношение химических элементов. Содержание органического углерода в биомассе составляет в среднем 10%. При синтезе 1 г органического углерода биоты поглощается (а при разложении — выделяется) 42 кДж энергии. Продукция или деструкция 1 т органического углерода в год соответствует поглощению или выделению энергии мощностью 1,3 кВт. При этом под мощностью биоты следует понимать ее продукцию, выраженную в энергетических единицах.

Биота способна создавать локальные концентрации биогенов в окружающей среде, намного отличающиеся от концентрации во внешней среде, где живые организмы не функционируют, только в том случае, если потоки синтеза и разложения органических веществ, приходящиеся на единицу земной поверхности (продуктивность и деструктивность), превосходят геофизические потоки переноса биогенов.

Например, почва, где физические потоки биогенов значительно меньше биологической продуктивности, обогащена органическими веществами и необходимыми для растений неорганическими соединениями по сравнению с низлежащими слоями земной поверхности, где живые организмы отсутствуют. Следовательно, локальные концентрации биогенов в почве регулируются биологически.

В открытом Океане концентрации всех растворенных неорганических соединений биогенов изменяются в несколько раз от поверхности

Океана до глубины порядка сотен метров. Это связано с тем, что фотосинтез органических веществ протекает в поверхностном слое воды, куда проникает солнечный свет. Разложение же органических веществ может происходить на любой глубине. В результате концентрация углекислого газа в глубине в несколько раз выше, чем у поверхности. Поверхностная же концентрация CO_2 находится в равновесии с атмосферой.

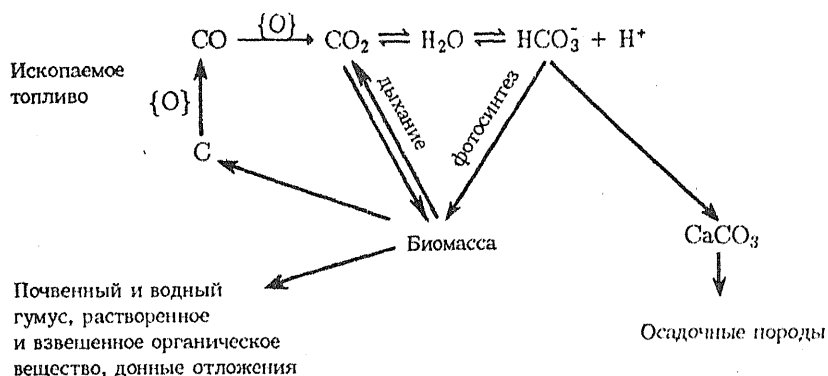
Если жизнь в Океане прекратится, концентрации неорганического углерода на глубине и у поверхности уравниваются и это приведет к многократному увеличению концентрации CO_2 в атмосфере. Связано это с тем, что запас растворенного в воде неорганического углерода в виде бикарбонатных ионов, находящихся в равновесии с CO_2 , почти на два порядка больше, чем в атмосфере. Увеличение концентрации CO_2 в атмосфере в несколько раз не изменит концентрации неорганического углерода в глубине Океана. Многократное же увеличение концентрации CO_2 в атмосфере приведет к катастрофическим изменениям климата (см. § 4.5). Следовательно, биота Океана регулирует атмосферную концентрацию CO_2 и тем самым сохраняет приземную температуру в оптимальных для жизни пределах.

Измерения концентрации углерода в пузырьках воздуха, содержащихся в ископаемых льдах Антарктиды и Гренландии, показали, что концентрация CO_2 в атмосфере оставалась постоянной в пределах погрешности измерений в течение последних нескольких тысяч лет, а по порядку величины сохранялась постоянной на протяжении сотен тысяч лет. В то же время биологический оборот биогенных запасов углерода в биосфере (отношение запасов органического и неорганического углерода в биосфере к первичной продукции) исчисляется временами порядка десятков лет. Другими словами, при наличии только синтеза органических веществ в отсутствие их разложения весь неорганический углерод биосферы был бы переведен в органические соединения в течение нескольких десятилетий. Аналогично, при наличии только разложения в отсутствии синтеза весь органический углерод биосферы исчез бы за десятки лет. Тот факт, что концентрация CO_2 в атмосфере сохраняет порядок величины за время, в 10^4 раз большее времени оборота биогенного запаса углерода, свидетельствует о совпадении глобальных среднегодовых потоков биологического синтеза и разложения органических веществ с точностью до четырех значащих цифр, т.е. компенсируют друг друга с относительной точностью порядка 10^{-4} .

Помимо короткого биосферного цикла круговорота углерода существует геологический цикл, продолжительность которого составляет 100 тыс. лет.

В общем виде биогеохимический цикл углерода представляет собой сложный процесс, который можно рассматривать в двух различных временных шкалах. Отложение в осадочных породах и окисление органической материи составляют по геологической временной шкале 100 млн. лет, тогда как время жизни атмосферного CO_2 — всего 22 года.

Соответственно круговорот углерода в биосфере, включая ископаемое топливо, можно представить следующей схемой:



Здесь $\{O\}$ — окислительный эквивалент кислорода ($\{O\} = 1/2 \text{O}_2 = \{2\text{OH}\} - \text{H}_2\text{O}$).

Имеется также приток в биосферу неорганического углерода за счет вулканической деятельности, дегазации мантии. Неорганический углерод выводится из биосферы за счет образования осадочных пород. Разность между выбросами и отложениями составляет чистый поток неорганического углерода в биосферу. Этот чистый поток имеет тот же порядок величины, что выбросы и отложения. Другими словами, выбросы и отложения неорганического углерода не скоррелированы и не компенсируют друг друга. Отношение современного запаса неорганического углерода в биосфере к его чистому геофизическому потоку имеет порядок 100 тыс. лет. Это означает, что за время порядка 1 млрд. лет этот запас должен был бы возрасти в 10 000 раз, чего не произошло. Это связано с тем, что в биосфере существует компенсирующий процесс накопления органического углерода в осадочных породах и в виде ископаемого углерода.

Запасы ископаемого углерода достигают примерно $1,2 \cdot 10^{16}$ т. Это в тысячи раз больше, чем общее количество углерода, содержащегося в живых организмах ($8 \cdot 10^{11}$ т), в почвенном гумусе ($2 \cdot 10^{12}$ т) или в атмосфере ($7 \cdot 10^{11}$ т), почти в сотни раз больше, чем растворено в

водоемах и океанах ($3,5 \cdot 10^{13}$ т), и лишь в семь раз меньше содержания углерода в осадочной оболочке Земли толщиной порядка 1 км, представленной карбонатами ($\approx 10^{17}$ т).

Таким образом, запасы ископаемого органического углерода, накопленные примерно за 1 млрд. лет, превосходят запасы неорганического и органического углерода в биосфере на четыре порядка. Отсюда однозначно следует, что чистый геофизический поток неорганического углерода в биосферу и поток захоронения органического углерода в осадочных породах (равный разности продукции и деструкции) в среднем совпадают с точностью до четырех значащих цифр, т.е. с относительной погрешностью 10^{-4} .

Следовательно, биота контролирует до восьми значащих цифр в величинах продукции и деструкции органического углерода. Случайные совпадения величины с такой точностью невероятны.

Ископаемый углерод выбывает из биологического круговорота. Для естественной биоты его запасы остаются неприкосновенными. Лишь человек начал использовать ископаемое топливо, присутствующее в виде концентрированных месторождений угля, нефти и природного газа. Содержание органического углерода в ископаемом топливе составляет около 0,1% общего органического углерода осадочных пород.

Итак, естественная биота Земли устроена таким образом, что способна с высочайшей точностью поддерживать пригодное для жизни состояние окружающей среды, регулировать концентрации биогенов в биосфере. Спрашивается: зачем биосфере потребовалась столь огромная величина биологической продукции? По-видимому, это необходимо для быстрого восстановления любых естественных нарушений окружающей среды (катастрофические извержения вулканов, падение крупных метеоритов и т.д.) в кратчайшие сроки.

С другой стороны, именно огромная мощность, развиваемая биотой Земли, сама таит в себе потенциальную опасность быстрого разрушения окружающей среды. Если целостность биоты будет нарушена, окружающая среда может полностью измениться за несколько десятилетий. Устойчивость биосферы на протяжении всей эволюции определялась действием принципа Ле Шателье, выражавшегося в том, что скорость поглощения углерода биотой должна быть пропорциональна приросту концентрации углерода в окружающей среде по отношению к невозмущенному доиндустриальному состоянию.

Детальный анализ скоростей выбросов (сжигания) ископаемого топлива и накопления углерода в атмосфере показывает, что вплоть до конца прошлого столетия биота суши подчинялась принципу Ле Шателье. В это время Земля эффективно компенсировала все воздействия

человека на биосферу и проблемы загрязнения окружающей среды не возникало.

С начала нашего столетия биота суши перестала поглощать избыток углерода из атмосферы. Это означает, что структура естественной биоты суши оказалась нарушенной в глобальных масштабах.

§ 1.3. АНТРОПОГЕННОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

В XX в. человек стал главным действующим началом в преобразовании окружающей природы. Индустриальная мощь его в настоящее время такова, что он всерьез может изменить облик планеты. В то же время эпоха "ноосферы" (по В.И. Вернадскому, сфера разума) еще не наступила и в зависимости от того, как построит человек свои отношения с окружающей его средой, во многом зависит не только будущее биосферы, но и существование самого человека как биологического вида. В этой ситуации уповать на то, что все образуется как-нибудь самой собой, было бы для цивилизации непростительным легкомыслием.

Необходимо, чтобы потребности цивилизации не превышали возможностей биосферы. Увы, это не всегда учитывается. Все чаще поступают тревожные сигналы о том, что человечество стоит на пороге экологического кризиса. Осваивая и используя богатства природы, человек не всегда еще может учесть последствия своих действий.

А ведь еще Энгельс в "Диалектике природы" предупреждал: "Не будем слишком обольщаться нашими победами над природой. Каждая из этих побед имеет, правда, в первую очередь те последствия, на которые мы рассчитываем, но во вторую и третью очередь совсем другие, непредвиденные последствия, которые очень часто уничтожают значение первых". И сейчас человек ощущает эти непредвиденные последствия, выражающиеся в ухудшении качества окружающей среды обитания. Сейчас стало ясно, что масштабы воздействия человека на окружающую среду превысили адаптационные возможности биосферы. В результате во многих регионах нарушилось сложившееся эволюционно-экологическое равновесие, возникли трудности в продовольственном обеспечении и питьевом водоснабжении населения, повысилась заболеваемость людей аллергическими, наследственными, раковыми, инфекционными болезнями.

Опасность антропогенного воздействия на окружающую среду заключается в том, что отклик биосферы на него появляется не сразу, а со сдвигом во времени, причем время отклика зависит от характера воздействия. Если отклик наблюдается относительно быстро, имеется возможность регулирования масштабов воздействия, не допуская необратимых изменений в окружающей среде. Если же сдвиги в экосис-

теме происходят лишь спустя длительный промежуток времени, возможны необратимые, в том числе и глобальные, изменения природных экосистем.

Экологические проблемы во многом связаны с быстрым ростом народонаселения.

Человек — представитель животного мира, существование его как биологического вида тесно связано с качеством среды обитания, а рост численности ограничен теми же факторами, что и рост численности популяций других видов животных:

- 1) пригодным для обитания пространством;
- 2) присутствием в среде питательных веществ, необходимых для поддержания процессов жизнедеятельности;
- 3) развитием в экосистеме видов-потребителей (антагонистов);
- 4) накоплением в среде токсичных продуктов жизнедеятельности.

Какой из факторов станет определяющим, зависит от конкретных условий. Во всяком случае в настоящее время мы являемся свидетелями ситуации, когда рост численности населения грозит самоуничтожением человеческой популяции.

Пути самоуничтожения могут быть различными. При наращивании военной мощи в условиях нехватки жизненного пространства или продовольствия не исключено развязывание всеиспепеляющей ядерной войны. Опасность подстерегает человека и в результате появления ранее неизвестных инфекционных заболеваний типа СПИДа. Наконец, он может стать жертвой своего же воздействия на окружающую среду вследствие появления новых неблагоприятных факторов, таких, как усиление УФ-радиации солнечного излучения, химическое загрязнение воздушной среды, воды и продуктов питания, изменение климата планеты, истощение природных ресурсов, нарушение устойчивости экосистемы среды обитания и т.д.

В 1987 г. численность населения Земли превысила 5 млрд. человек и продолжает расти по гиперэкспоненциальному закону. "Демографический взрыв" наглядно может быть проиллюстрирован данными, представленными в табл. 2, 3.

Т а б л и ц а 2. Рост численности населения Земного шара

Рост численности населения, млн. чел.	Период, годы	Время удвоения численности населения
10-20	7000-4500 до н.э.	2500
40-80	2500-1000 до н.э.	1500
160-320	1-900 н.э.	900

Рост численности населения, млн. чел.	Период, годы	Время удвоения численности населения
320-600	900-1700	800
600-1200	1700-1850	150
1200-2500	1850-1950	100
2500-5000	1950-1990	40

Т а б л и ц а 3. Численность населения Земли

Численность, млрд.чел.	Год	Время увеличения численности на 1 млрд. чел.
1	XIX в.	-
2	1930	≈ 130
3	1960	30
4	1976	16
5	1987	11

Из приведенных данных видно, что резко сокращается время удвоения численности населения, укорачивается время появления каждого нового миллиарда людей. Ежегодный прирост населения Земли сейчас составляет около 100 млн. человек.

По прогнозам демографов, к 2000 г. ожидается около 6,3 млрд. человек, после чего предсказывается снижение темпов роста в связи с повышением жизненного уровня слаборазвитых стран, ростом общечеловеческой культуры, ростом доли городского населения.

Одновременно с численностью растут и потребности общества, что приводит к гиперэкспоненциальному росту объема промышленного и сельскохозяйственного производства.

О современных темпах воздействия человека на окружающую среду говорят такие цифры: удвоение производства электроэнергии происходит каждые 7—10 лет, получение всех видов промышленной и сельскохозяйственной продукции возрастает вдвое за 30—35 лет.

На фоне качественного истощения природных ресурсов рост производства приводит к опережающему росту отходов, снижению плодородия почв, тепловому и химическому загрязнению окружающей среды.

Развитие промышленности и сельскохозяйственного производства шло до недавнего времени по экстенсивному пути без учета экологических последствий.

Ежегодные извлечения из биосферы и выбросы в окружающую среду в результате человеческой деятельности представлены в табл. 4.

Т а б л и ц а 4. Масштабы антропогенных воздействий на биосферу

Извлечение из биосферы в год	Поступления в биосферу в год
Ископаемые - 100 млрд. т. Металлы - 800 млн. т.	Химические вещества - 100 тыс. наименований Синтетические материалы - 60 млн. т. Минеральные удобрения - 500 млн. т. Пестициды - 5 млн. т. Железо - 50 млн. т. Жидкий сток - 500 млрд. м ³ Твердый сток - 17,4 млрд. т. CO ₂ - 20 млрд. т. SO ₂ - 150 млн. т.

Как видно из табл. 4, в результате производственной деятельности человека в окружающую среду выбрасывается около 100 тыс. наименований химических веществ. Это количество в десятки раз превосходит естественные поступления веществ при выветривании горных пород и вулканической деятельности. Ежегодно производится 60 млн. т неизвестных синтетических материалов, в почвы сельскохозяйственных угодий вносится огромное количество минеральных удобрений и пестицидов. Количество железа, поступающего антропогенным путем в природную среду, составило за последние 150 лет около 6,5 млрд. т, а возможные последствия "ожелезнения" земной коры пока не известны.

Человечество активно использует около 55% суши и 50% ежегодного прироста леса. В результате строительства и горных разработок ежегодно перемещается более 4 тыс. км³ породы, сжигается 7 млрд. т топлива. Для ирригации, промышленного производства, бытового снабжения отбирается более 13% речного стока и сбрасывается в водоемы ежегодно более 500 млрд. м³ промышленных и коммунальных стоков. Их нейтрализация требует 5—10-кратного разбавления природной чистой воды. Не менее чем вдвое увеличился твердый сток в Океан. Только в водохранилищах накопление продуктов размыва суши составляет 13,4 млрд. т в год.

В результате сжигания топлива в атмосферу ежегодно поступает (даже с учетом очистки) более 20 млрд. т CO₂ и более 700 млн. т других паро- и газообразных соединений и твердых частиц. Серьезной проблемой становятся избыток серы в окружающей среде и загрязнения соединениями серы воздуха и поверхностных вод. В настоящее

время техногенное поступление серы в семь раз превышает таковые при естественных условиях. При сжигании низких сортов угля и мазута в атмосферу выделяется 150 млн. т SO_2 в год.

Большую экологическую проблему представляет повсеместная урбанизация — более половины населения Земного шара проживает в настоящее время в городах. Сейчас в мире насчитывается более 150 городов с населением свыше 1 млн. человек и число таких городов увеличивается. Что с этим связано, показано в табл. 5.

Т а б л и ц а 5. Ежегодное потребление ресурсов и выбросы современного города с населением 1 млн. человек

Ресурсы		Выбросы в окружающую среду	
название	количество, тыс.т	название	количество, тыс.т
Вода	625	Сточные воды	500
Пища	2	Твердые отходы	2
Уголь	4	Гузовые выбросы (SO_2 ,	0,8
Нефть	2,8	NO_x , CO_2 , углеводороды)	
Газ	2,7		
Моторное топливо	1		

Воздействие человека сказывается на всех ресурсах биосферы и неизбежно влечет за собой изменения в экологических системах, ландшафтах, природных комплексах. Соответственно *антропогенные изменения в природе* — это изменения, происходящие в окружающей среде в результате хозяйственной деятельности человека.

Можно выделить четыре главных фактора воздействия человека на окружающую среду.

1. Изменение структуры земной поверхности. Около 10% суши преобразовано в связи со строительством городов, промышленных предприятий, дорог, распашкой степей, вырубкой лесов, созданием искусственных водоемов, осушением болот и т.д.

2. Изменение химического состава окружающей среды, влияние на круговорот веществ в биосфере. Это добыча ископаемых, выбросы различных веществ в атмосферу и гидросферу, изменение влагооборота, химизация сельского хозяйства и т.д.

3. Изменение энергетического (теплового) баланса отдельных регионов и планеты в целом. Эти воздействия могут оказывать серьезное влияние на климат.

4. Изменения, вносимые в живую природу. Это истребление отдельных видов организмов, выведение новых пород животных и растений, перемещение организмов в новые места обитания и т.д.

Все антропогенные изменения в природе можно разделить на *преднамеренные* и *сопутствующие*.

Преднамеренные преобразования включают освоение земель в сельском хозяйстве, сооружение водохранилищ, строительство городов, путей сообщения, добычу полезных ископаемых, мелиоративные преобразования и т.д.

Сопутствующие изменения в окружающей среде необходимо стремиться свести к минимуму. Это фактически те изменения, о которых предупреждал Энгельс. Среди них загрязнение окружающей среды, обеднение видового состава животного мира, развитие эрозийных процессов, повышение заболеваемости людей и т.д.

Под *загрязнением окружающей среды* понимается поступление в природную среду любых твердых, газообразных или жидких веществ, микроорганизмов или энергий (тепловой, электромагнитной, радиационной, звуковой) в количествах, вызывающих изменение состава и свойств компонентов природы, оказывающих вредное воздействие на человека, флору и фауну.

Виды загрязнений многообразны. Основные из них: выбросы загрязняющих веществ в атмосферу; попадание в водную среду всевозможных производственных и коммунально-бытовых отходов, нефтепродуктов, минеральных солей; засорение ландшафтов мусором и твердыми отходами; широкое применение пестицидов; повышение уровня ионизирующей радиации; накопление тепла в атмосфере и гидросфере; усиление шумовых воздействий.

Химические загрязнения — основной фактор неблагоприятного антропогенного воздействия на окружающую среду. Антропогенному загрязнению подвержены все среды обитания жизни.

Сейчас в атмосферу, главным образом в северное полушарие (93,5%), ежегодно выбрасываются сотни миллионов тонн оксидов азота и серы, углекислоты, твердых и жидких взвешенных частиц (аэрозолей), миллионы тонн газообразных органических веществ. Загрязнение атмосферы приобретает глобальный характер, чревато изменением климата, увеличением потока жесткой УФ-радиации на поверхности Земли, увеличением числа заболеваний среди людей.

Антропогенное загрязнение почв связано с твердыми и жидкими отходами промышленности, строительства, городского хозяйства и сельскохозяйственного производства, а также с не всегда обоснованным вмешательством человека в режим водоснабжения почв в условиях

поливного земледелия и мелиоративных преобразований, с неконтролируемым применением удобрений и пестицидов.

Если атмосфера и почва принимают на себя основной объем загрязнений, то водоемы служат природными "коллекторами" химических отходов человеческой деятельности. За счет выпадения осадков и в период весеннего половодья вместе с поверхностным стоком в воду попадают загрязняющие вещества, выбрасываемые первоначально в атмосферу или вносимые в почву. Загрязнение природных вод связано также с использованием водных ресурсов в промышленности и сельском хозяйстве, в энергетике, на хозяйственно-бытовые нужды, в связи с развитием водного транспорта, мелиоративных преобразований и т.д. После использования вода возвращается в природные водные объекты, неся в себе следы воздействия в виде изменения химического состава, температуры, биологического загрязнения.

Источниками антропогенного загрязнения природной среды служат различные объекты производственной и бытовой деятельности людей (табл. 6).

Т а б л и ц а 6. Виды загрязнений

Вид загрязнений	Отрасль промышленности, для которой характерен указанный вид загрязнений
В о з д у х	
CO ₂ , SO ₂ , NO, NO ₂	Тепловая энергетика, транспорт
Углеводороды	То же
Металлические частицы	Металлургическая, горнодобывающая
Галогеносодержащие соединения	Химическая, холодильная
П о ч в а	
Мусор	Коммунально-бытовое, городское хозяйство
Активный ил	Городские станции биологической очистки
Целлюлоза и бумага	Целлюлозно-бумажная
Зола, шлак	Энергетическая, металлургическая
Пластмассы, органические вещества	Химическая
Металлы	Металлургическая, химическая
Радионуклиды	АЭС, военная

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

Основные источники загрязнений — моторизованные транспортные средства, тепловые электростанции, металлургические, нефтеперерабатывающие и цементные заводы, предприятия химической, целлюлозно-бумажной и пищевой промышленности, сельскохозяйственное производство (отходы животноводства, пестициды, удобрения), свалки городского мусора, поля фильтрации, шахтные и рудничные терриконы.

Способы и пути борьбы с антропогенным загрязнением окружающей среды разнообразны. Среди них строительство очистных сооружений, установка пылегазоулавливающих фильтров, создание безотходных и малоотходных технологий, утилизация отходов, использование их в качестве вторичного сырья для получения полезной продукции, применение замкнутых циклов водопользования, применение биологических методов борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных и лесных растений, оптимизация режима использования техники, улучшение конструкций двигателей внутреннего сгорания, поиски новых видов топлива и источников энергии.

Наряду с антропогенным загрязнением в окружающей среде действуют и естественные факторы загрязнения: вулканическая деятель-

ность, лесные пожары, пыльные бури, биологическое самозагрязнение водоемов (явление "цветения") и т.д.

Можно ли избежать загрязнения окружающей среды? Теоретически да. Для этого, по-видимому, пришлось бы получать чистую воду из сточных вод, а на иле, образующемся при их очистке, выращивать сельскохозяйственные культуры. Вероятно, все отбросы можно было бы подвергнуть рециркуляции и изготавливать из них товары. Даже CO_2 и H_2O , выделяемые при дыхании, очевидно, можно было бы превратить с помощью фотосинтеза растений в углеводы и кислород. Однако для всего этого требуется энергия, которая должна быть найдена где-то в окружающей среде, например в запасах угля, нефти и т.д. Весь вопрос в том, какой вид деятельности нанесет наименьший экологический вред.

§ 1.4. ОГРАНИЧЕННОСТЬ ПРИРОДНЫХ РЕСУРСОВ

На фоне роста масштабов производства на первый план выступает вопрос об ограниченности природных ресурсов, необходимых для удовлетворения запросов цивилизации, и о путях их рационального использования.

Природные ресурсы — это вода, почва, солнечное тепло, полезные ископаемые, энергия приливов и отливов, растительный и животный мир, внутриземная теплота, сила ветра. Такие объекты, как атмосферный воздух, климат, космическая радиация, озоновый слой, принято считать *компонентами природы*, лишь косвенным образом связанными с производственной деятельностью человека и составляющими природные условия существования людей.

Природные ресурсы выступают и как компоненты окружающей среды, и как экономическая категория. Вовлеченные в процесс общественного производства природные ресурсы в конечном итоге входят в качестве составной части в производительные силы общества.

Природные ресурсы делятся на исчерпаемые и неисчерпаемые, а исчерпаемые, в свою очередь, на возобновляемые и невозобновляемые.

Неисчерпаемые природные ресурсы — вода, солнечная энергия, энергия приливов и отливов, внутриземная теплота. Исчерпаемые ресурсы — богатства недр, почва, растительный и животный мир. При этом богатства недр относятся к невозобновляемым ресурсам, тогда как почва, флора и фауна, а также некоторые виды минерального сырья — к возобновляемым.

Как правило, природные ресурсы состоят из многих компонентов. Так, растительный мир представлен лесом с множеством его составных частей и травянистой растительностью; почвенный покров представляет собой сложноорганизованное биокосное тело, состоящее из мине-

ральной основы, живых организмов и перегнившей органической массы. В связи с этим использование природных ресурсов должно быть комплексным.

До недавнего времени человек жил в условиях практически неиссякаемых природных ресурсов — скорость потребления возобновляемых ресурсов была относительно невелика, а расход невозобновляемых — мал.

Сейчас возникла качественно иная ситуация — уровень потребления возобновляемых природных ресурсов начал превышать скорость их возобновления, стала также очевидна ограниченность запасов многих невозобновляемых видов ресурсов, в частности ископаемого топлива.

Поскольку скорость возобновления ресурсов растительного и животного мира во многом зависит от деятельности человека, возникает задача сбалансированности масштабов потребления и возобновления природных ресурсов. В противном случае по мере роста потребления произойдет снижение возобновительной способности природных систем за счет истощения их биопродуктивности.

Что касается невозобновляемых ресурсов, то их истощение со временем неизбежно и задача заключается не столько в том, чтобы растянуть эти ресурсы на более длительный срок, сколько в том, чтобы до истощения того или иного природного ресурса найти ему заменитель природного или искусственного происхождения либо изыскать возможность его регенерации за счет использования вторичного сырья.

Из невозобновляемых природных ресурсов наиболее существенно истощение ископаемого топлива. По оценкам специалистов, запасов такого топлива хватит еще на 50—100 лет. Что же дальше? Прекратится производство энергии на тепловых электростанциях, возникнут проблемы с транспортом, подорвется сырьевая база предприятий нефтехимического синтеза. В предвидении этих последствий уже сейчас необходимо искать альтернативные виды топлива. Ориентация идет на использование в качестве топлива газообразного водорода, получаемого при электролизе воды, а также на использование метанола, получаемого при переработке древесины, ресурсы которой возобновляемы. Но даже при успешном преодолении технологических проблем крупномасштабного производства водорода и метанола возникает проблема производства электроэнергии, которая тоже имеет свои экологические пределы.

§ 1.5. ЭНЕРГЕТИКА И ЭКОЛОГИЯ

Использование многих природных ресурсов связано с производством энергии. Главным образом это ископаемое топливо, радиоактивные

элементы и потенциальная энергия воды. Рост потребностей в электроэнергии приводит к необходимости расширения масштабов существующих способов ее производства. Однако современные способы получения электроэнергии страдают существенными недостатками с точки зрения ущерба (прямого, косвенного или потенциального), наносимого окружающей среде.

О масштабах потребления электроэнергии см. табл. 7.

Т а б л и ц а 7. Производство электроэнергии по состоянию на 1988 г.*

Регион	Общая мощность, млн. кВт	Доля, %		
		ТЭС	ГЭС	АЭС
Северная Америка (США и Канада)	855	81	17	12
Западная Европа	531	51	27	22
Япония	180	63	21	16
Страны, входившие в СЭВ	490	73	18	9
Остальные страны	570	65	33	2
Всего	2626	65	23	2

* Ч а л ы й Г.В. Энергетика и экология. — Кишинев: Штиинца, 1991.

Всего в 1988 г. всеми электростанциями мира было произведено 10513 млрд.кВт·ч электроэнергии, а на территории бывшего СССР — 1705 млрд.кВт·ч. В 1989 г. на территории СССР было произведено около 1750 млрд.кВт·ч: 65% — ТЭС, 24% — ГЭС, 11% — АЭС.

Рассмотрим основные виды электростанций и их экологическое воздействие на окружающую среду.

1.5.1. Тепловые электростанции

Из табл. 7 следует, что львиная доля мирового производства электроэнергии принадлежит тепловым электростанциям (ТЭС), работающим на ископаемом органическом углеводе. Топливо (уголь, мазут, газ, сланцы) сжигается в топках паровых котлов, где его химическая энергия превращается в тепловую энергию пара. В паровой турбине энергия пара переходит в механическую, которая в турбогенераторе превращается в электрическую. Тепловой коэффициент полезного действия обычной ТЭС (типа ГРЭС) составляет 37—39%. Около 2/3

тепловой энергии и остатков топлива вылетает в буквальном смысле слова в трубу, нанося огромный вред обширному региону.

ТЭС ежедневно потребляют огромные количества топлива, зачастую привозимого издалека. Так, ГРЭС мощностью 2 млн.кВт ежедневно сжигает 17800 т угля, что соответствует 6—7 большегрузным составам, и, кроме того, 2500 т мазута. Весь уголь перемалывается в угольную пыль и непрерывно подается в топки котлов, туда же в больших количествах (150 000 м³) непрерывно поступает вода, к чистоте которой предъявляются весьма высокие требования.

Пар, отработавший в паровых турбинах, охлаждаясь, превращается в воду и затем снова направляется в котлы. Для охлаждения отработавшего пара ГРЭС требуются специальные системы — градирни либо большой водоем. На охлаждение ежедневно расходуется более 7 млн.м³ воды и при этом происходит тепловое загрязнение водоема — охладителя.

При работе ТЭС в атмосферу выбрасывается огромная масса золы и различных вредных химических веществ. Та же ГРЭС за год выбрасывает в атмосферу около 43 тыс.т золы, 220 тыс.т SO₂, 36—40 тыс.т оксидов азота.

Тепловые электростанции, работающие на природном газе, экологически существенно чище угольных, мазутных и сланцевых, однако в этом случае огромный вред природе наносится при прокладке тысячекilометровых газовых трубопроводов, особенно в северных регионах, где сосредоточены основные месторождения газа.

В последние годы было обнаружено, что радиационное загрязнение вокруг тепловой станции, работающей на угле, в среднем в 100 раз (от 10 до 400 раз) выше фона естественной радиации. Это связано с тем, что обычный уголь всегда содержит микропримеси урана-238, тория-232 и радиоактивный изотоп углерода. При работе ТЭС эти радионуклиды вместе с летучей золой и другими продуктами сгорания поступают в приземной слой атмосферы, почву, водоемы.

Ископаемое топливо относится к невозобновляемым природным ресурсам. Даже при максимальной повсеместной экономии топлива хватит ненадолго: по усредненным данным, угля — на 200—300 лет, нефти — на 80, газа — на 100—120 лет (по пессимистическим оценкам, 80—100 лет для угля, 40— для нефти, 50 лет для природного газа).

В Сибири в настоящее время идет освоение крупнейших залежей экибастузских и канско-ачинских углей, находящихся практически на поверхности. Большую тревогу при этом вызывает проект КАТЭКа, согласно которому вокруг Красноярска предполагается построить восемь уникальных сверхмощных ГРЭС (по 6,4 млн.кВт). Каждая электростанция КАТЭКа через свои 420-метровые трубы ежегодно

будет выбрасывать в атмосферу на многие десятки и сотни километров вместе с дымовыми газами до 150 тыс.т вредных веществ, несмотря на 98%-ную очистку от золы и низкий процент загрязнения угля серой. На территории каждой ГРЭС КАТЭКа будет производиться ежегодно около 1,5 млн.т золы и шлаков, содержащих до 25 элементов, в том числе Zn, Mn, Sr, Ti, Ba и др. Эти металлы проникают из шлаков в подземные воды, делая их непригодными для питья и хозяйственного потребления. Кроме того, в атмосферу каждой электростанцией будет выбрасываться до 40 млн.т CO_2 .

Немаловажен и такой аспект строительства мощных ГРЭС КАТЭКа на относительно небольшой территории (10 тыс.км²) — значительное (в 20—30 раз) превышение скорости сжигания кислорода над скоростью его поступления за счет фотосинтеза зеленых растений этого региона. Непрерывное сжигание более 100 млн.т O_2 в условиях, исключающих его полное восстановление, приведет к снижению концентрации O_2 в воздухе с одновременным увеличением концентрации в приземном слое углекислого газа. Это повлечет за собой кислородное голодание и изменение климата региона. Кроме того, загрязнение приземного слоя атмосферы избытком CO_2 сопровождается проявлением так называемого "эффекта пустыни", связанного с тем, что в припочвенном слое толщиной до 1 м плотность углекислого газа может в 1,5 раза превышать среднее значение. Этот слой поглощает земную теплоту, и в результате температура воздуха непосредственно у поверхности земли становится на несколько градусов выше средней температуры. При этом интенсифицируется процесс испарения влаги из почвы с последующим ее иссушением.

1.5.2. Гидроэлектростанции

Гидроэлектростанции (ГЭС) представляют собой наиболее простые устройства для получения электроэнергии. Энергоноситель — вода — поступает в турбину ГЭС из верхнего бьефа реки (водохранилища, созданного плотиной) и уходит в нижний бьеф. Себестоимость электроэнергии, вырабатываемой ГЭС, в среднем в четыре раза ниже, чем у тепловых электростанций, а ее самокупаемость во столько же раз быстрее.

Полные расчетные гидроресурсы рек планеты оцениваются в 1000 трлн.кВт·ч. Гидроресурсы, которые можно реализовать с помощью ГЭС, примерно в 30 раз меньше. По оценкам специалистов, даже при полном использовании потенциала всех рек планеты гидроэнергетика может обеспечить человечество электроэнергией не более чем на 25%.

На территории бывшего СССР находится 12% мировых гидроресурсов. На начало 1989 г. суммарная установленная мощность ГЭС превышала 63 млн.кВт, а производство электроэнергии в 1988 г. составило 231 млрд.кВт·ч. Экономически эффективный гидроэнергетический потенциал в СССР оценивается в 1100 млрд.кВт·ч. Использование этого потенциала составляет в среднем 20%, в том числе в европейской части — 39%, в Сибири и Средней Азии — 20, на Дальнем Востоке — менее 5%.

В промышленно развитых странах эффективность использования имеющихся гидроресурсов намного выше: в Канаде — около 50%, в Японии — 62, в Швеции и Италии — 74, во Франции и Швейцарии — более 90, в США — около 44%.

Существенное отличие ГЭС от ТЭС и вместе с тем их огромное преимущество — это высокая маневренность, т.е. возможность практически мгновенного автоматического запуска или отключения любого числа агрегатов. Это позволяет использовать мощные ГЭС в качестве "пиковых" электростанций, т.е. для обеспечения суточного графика нагрузки энергосистемы и компенсации потерь электроэнергии в сети при аварийном отключении мощностей ТЭС.

Если говорить о большой энергетике, то ГЭС можно разделить на две основные группы: построенные на крупных равнинных и на горных реках. В обоих случаях требуется строительство плотин, создающих необходимый напор воды и запас ее в водохранилище для обеспечения равномерной работы ГЭС в течение года.

При строительстве крупных ГЭС на равнинных реках возникает множество экологических проблем, связанных с нарушением естественной миграции рыб и их нерестилищ, с затоплением плодородных пойменных земель, с развитием в застойных речных водах сине-зеленых водорослей и т.д.

Особенно противоречивая ситуация сложилась на Волге, перегороженной целым каскадом плотин, в результате чего было затоплено 1,78 млн. га прекрасных пойменных земель и 0,7 млн. га лесов. Зарегулирование стока Волги помимо чистых энергетических решало и комплекс других народнохозяйственных задач, о чем зачастую умалчивается, когда речь идет об ущербе, нанесенном плотинами экологии Волжского бассейна. Плотины обеспечили задержание и аккумуляцию в водохранилищах паводковых вод, обеспечили судоходство на Волге, смягчился климат региона, стало возможным развитие орошаемого земледелия. До создания на Волге водохранилищ на обширных просторах Среднего и Нижнего Поволжья свирепствовали катастрофические засухи ("черная мгла"), ежегодно происходили опустошительные наводнения, уносящие $\frac{2}{3}$ годового стока реки, напротив, в летнюю

межень надолго нарушалось водное сообщение, резко уменьшался объем водопотребления.

Сейчас воды великой русской реки вращают десятки турбин волжских ГЭС общей мощностью более 11 млн.кВт, река обеспечивает водой население Москвы и других приволжских городов — в общей сложности более 60 млн. человек.

В Волгу ежегодно сбрасывается около 7 млрд.м³ загрязненных сточных вод, в том числе более 1 млрд.м³ без всякой очистки, поступает около 400 тыс.т различных органических загрязнений, более 45 тыс.т нефтепродуктов, поистине огромное количество азотных удобрений, стоков животноводческих комплексов и т.д. Предприятия только одного Волгограда ежегодно сбрасывают в реку более 230 млн.м³ хозяйственно-бытовых и промышленных стоков. Плюс к этому — более 700 тыс.т в год атмосферных выбросов загрязняющих веществ, большая часть которых с осадками также стекает в Волгу.

В этом, видимо, и кроется одна из главных причин экологического бедствия на Волге (впрочем, как и на других зарегулированных реках). Во всяком случае в развитых странах, имеющих сходные с нашими природные условия, также сооружаются большие водохранилища, объем которых составляет значительную часть речного стока: в Канаде — 28%, в США — 41% (в бывшем СССР — 27%). Из 10 имеющихся в мире крупнейших по площади затопления водохранилищ только три находятся на территории нашей страны; на третьем и четвертом местах находятся Куйбышевское и Братское водохранилища, на шестом — Рыбинское.

В последние годы начато интенсивное энергетическое освоение горных рек Кавказа и Средней Азии (Ингури, Нарым, Пяндж, Вахш и др.), которые обладают исключительно высоким гидроэнергетическим потенциалом. Например, по удельной русловой мощности Вахш превосходит такие великие равнинные реки, как Волга, Енисей, Ангара. При этом водохранилища на горных реках не приводят к значительному затоплению плодородных земель и, напротив, создают условия для орошения миллионов гектаров земли.

Уже построено несколько крупных горных ГЭС. Это Чиркейская ГЭС на р. Сулак в Дагестане мощностью 1 млн.кВт с плотиной высотой 253 м, Ингурская ГЭС мощностью 1,6 млн.кВт с плотиной высотой 271,5 м, Токтогульская ГЭС мощностью 1,2 млн.кВт на р. Нарын и др. Наибольшее развитие горные ГЭС получили в Таджикистане на реках Пяндж и Вахш, образующих при их слиянии Амударью. В 1961—1979 г. на Вахше построена сверхмощная Нурекская ГЭС (2,7 млн.кВт с уникальной насыпной плотиной высотой 300 м). Нурекская ГЭС уже дважды окупила стоимость ее строительства, выработав 98 млрд.кВт·ч

электроэнергии. В 1978 г. на р. Вахш начато строительство крупнейшей в мире горной Рогунской ГЭС мощностью 3,6 млн.кВт с земляной насыпной плотиной высотой 335 м.

Создание крупных регулируемых горных водохранилищ на Вахше и Пяндже не только устранит значительную часть дефицита поливной воды для сельского хозяйства в бассейне Амударьи, но и будет способствовать возвращению к жизни Аральского моря.

Справедливости ради, необходимо отметить, что в числе 25 самых мощных в мире гидроэлектростанций только 7 советских, а из 25 самых высоких плотин — 5. Крупнейшая в нашей стране ГЭС — Саяно-Шушенская (мощностью 6,4 млн.кВт) — занимает 5-е место в мире, Братская ГЭС (4,5 млн.кВт) — 13-е, Нурекская — 25-е. Наиболее крупная ГЭС находится в Венесуэле и имеет мощность 10,3 млн.кВт. В Бразилии завершается строительство ГЭС мощностью 13,32 млн.кВт.

Наряду с мощными ГЭС для выравнивания "пиковых" нагрузок большое значение имеют ГЭС средней и малой мощности. Гидропотенциал малых рек оценивается по выработке электроэнергии в 150 млрд.кВт·ч, тогда как уровень потребления электроэнергии к 2000 г. должен подняться до 1 трлн.кВт·ч. Это означает, что удельный вес малых ГЭС в принципе невелик (~ 15%). Удельные же капиталовложения в маломощные ГЭС выше, чем в ТЭС, мощные ГЭС и АЭС. Кроме того, по подсчетам специалистов, суммарная площадь затопляемых при строительстве малых ГЭС земель оказывается в 5—10 раз больше, чем при строительстве мощных ГЭС (в расчете на единицу мощности). Этот фактор, а также ряд других недостатков (заморозание малых рек, необходимость защиты от ударных воздействий, отсутствие регулирования мощности и т.д.) послужили причиной того, что на малых равнинных реках мини- и микроГЭС распространения не получили.

1.5.3. Атомные электростанции

В реакторе атомной электростанции (АЭС) тепловая энергия выделяется за счет высвобождения энергии связи нейтронов и протонов при делении ядер урана-235 под воздействием нейтронов. Если при химическом сжигании 1 г угля выделяется 7 ккал теплоты, то при "сжигании" 1 г ядерного топлива — 20 млн.ккал, т.е. почти в $3 \cdot 10^6$ раз больше. Для агрегата ТЭС мощностью 1 млн.кВт ежедневно требуется около 10 тыс.т угля, а в течение трех лет — 300 тыс. вагонов угля. А для АЭС той же мощности за три года (продолжительность непрерывной работы реактора АЭС без смены "горючего") потребуется всего 80 т ядерного топлива — 2 вагона. Вследствие этого установка

АЭС возможна в любом месте, где имеется достаточно много воды для охлаждения реактора, где нет серьезной сейсмической опасности, отсутствует осаднение грунта и нет угрозы разрушения здания АЭС в результате каких-либо внешних причин.

В тепловыделяющих элементах (ТВЭЛх) находится ядерное горючее, содержащее обычно около 2% урана-235, 97% урана-238 и небольшую долю урана-234. Уран-235 — единственное природное вещество, способное самостоятельно поддерживать цепную реакцию деления ядер. Захватывая нейтрон, уран-235 превращается в крайне неустойчивый уран-236, который расщепляется на 2—3 осколка более легких элементов (бром, йод, криптон, барий и др.). Образующийся "дефект массы" вызывает выделение большого количества энергии и рождение новых двух-трех нейтронов, обеспечивающих дальнейшее протекание ядерной реакции. Эти новые нейтроны обладают огромной скоростью (около 20 000 км/с) и начальной энергией в несколько миллионов электрон-вольт ($1 \text{ эВ} = 1,59 \cdot 10^{-19} \text{ Вт/с} = 1,59 \cdot 10^{-12} \text{ эрг}$). Захват нейтронов ядрами урана-235 эффективен, если движение нейтронов в реакторе замедлить до ~ 2 км/с. При этом появляется возможность управлять цепной реакцией в реакторе. Замедление "быстрых" нейтронов происходит с помощью тяжелой воды или графита.

Часть нейтронов захватывается ядрами неделящегося урана-238, который составляет основную начинку ТВЭЛов. При этом появляется новое ядерное "горючее" — плутоний-239, который в природе не встречается из-за относительно малого времени полураспада (25 тыс. лет). Плутоний-239 является более эффективным ядерным "горючим", чем уран-235, и используется для создания ядерного оружия.

Вместо урана-238 может использоваться также торий-232. В этом случае конечным продуктом является делящийся изотоп урана (уран-233).

Через 3 года эксплуатации отработанные ТВЭЛы вынимают из реактора и около трех лет выдерживают на АЭС в специальных бассейнах. За это время полностью распадаются накопившиеся в ТВЭЛх радиоактивные продукты (радионуклиды) с малым периодом полураспада. После выдерживания из тепловыделяющих стержней выделяют плутоний-239, а отходы готовят к захоронению.

В процессе деления ядер урана-235 и получения целого ряда транс-урановых элементов при воздействии нейтронов на ядра урана-238 в активной зоне работающего атомного реактора образуются различные радиоактивные продукты деления, в том числе газообразные и аэрозольные. Радиоактивные газы и аэрозоли очищают и затем выбрасывают в атмосферу.

Захоронению подлежат радиоактивные отходы ядерного реактора,

а также сами реакторы, срок службы которых составляет 30—40 лет. Типичная АЭС мощностью 1 млн.кВт за год подготавливает для захоронения не более 2 м³ радиоактивных отходов. Общее количество отходов, образуемых на всех АЭС бывшего СССР, составляет ежегодно всего около 30 т.

Гораздо большую проблему представляет захоронение различных радиоактивных веществ, накопившихся в ходе многолетней наработки плутония для ядерного оружия. Этих отходов в сотни раз больше, чем при производстве ядерного топлива для всех АЭС.

Несмотря на потенциальную опасность загрязнения окружающей среды радиоактивными отходами, атомная энергетика рассматривается как наиболее реальная альтернатива для электроэнергетики на органическом топливе.

К концу 1988 г. в 26 странах мира эксплуатировалось 429 энергетических атомных реакторов суммарной мощностью 311 млн.кВт, строилось еще 105 реакторов общей мощностью 85 млн.кВт (табл. 8).

Т а б л и ц а 8. Состояние атомной энергетики в ведущих странах в 1988 г. *

Страна	Действующие АЭС		Строящиеся АЭС		Выработка электроэнергии, млрд.кВт·ч	Доля АЭС в энергообеспечении страны, %
	число реакторов	мощность, млн.кВт	число реакторов	мощность, млн.кВт		
США	108	95,3	7	7,7	523,0	19,6
Великобритания	40	11,9	2	1,8	46,8	18,7
ФРГ	23	21,5	1	1,5	145,3	34
Бельгия	7	5,5	-	-	59,7	65,5
Япония	36	26,9	14	12,3	?	23
Франция	55	52,6	9	12,2	260,2	69,9
Канада	18	12,2	4	3,5	?	16

* Ч а л ы й Г.В. Энергетика и экология, 1991.

К концу 1989 г. в мире в эксплуатации находилось уже 434 ядерных энергоблоков, суммарная установленная мощность АЭС возросла на 7 млн.кВт.

На территории бывшего Союза по состоянию на 1.01.90 г. на 15 АЭС эксплуатировалось 46 энергоблоков общей установленной мощностью около 37 млн.кВт.

На конец января 1991 г. приостановлены, законсервированы или перепрофилированы пусковые стройки Ростовской, Крымской, Татарской, Башкирской АЭС, а также отдельные энергоблоки на Смоленской, Хмельницкой, Запорожской, Калининской и других АЭС. Прекращено проектирование и строительство 60 АЭС общей мощностью 160 млн.кВт.

Такая ситуация возникла в результате кардинального изменения общественного мнения в отношении атомной энергетики после аварии на Чернобыльской АЭС.

После взрыва, выбросившего в атмосферу огромное количество ядерного топлива, цепная реакция деления ядер в реакторе прекратилась — реактор утратил "критичность", однако температура в нем оставалась высокой еще долгое время за счет радиоактивных превращений. В течение месяца в атмосферу продолжалось выделение летучих радиоактивных нуклидов: инертных газов, иода-131, теллура, цезия и др.

В результате аварии на Чернобыльской АЭС пострадали сотни тысяч людей (особенно дети) не только вблизи Чернобыля, но и далеко за его пределами — на Украине, в Белоруссии и частично в России. Образовались радиоактивные "следы" и "пятна" — места выпадения радиоактивного дождя. Выпадение радионуклидов обнаружено также на территории Австрии, ФРГ, Италии, Норвегии, Швеции, Польши, Румынии, Финляндии.

Конечно же Чернобыльская катастрофа — беспрецедентная авария в атомной энергетике, намного более тяжелая, чем, например, авария, происшедшая в 1979 г. в США на станции "Тримайл Айленд", где также была повреждена активная зона реактора, но выброс радиоактивных продуктов за пределы АЭС был относительно мал.

Авария на ЧАЭС стимулировала проведение комплексных научно-исследовательских и конструкторских работ по созданию новых поколений АЭС с предельно достижимой безопасностью. Атомная энергетика уже располагает проектами установок, способных к самоподавлению процессов, ведущих к тяжелым авариям, причем практически независимо от действий персонала. После Чернобыля специалистам во всем мире стало ясно, что только тесные контакты друг с другом и своевременное информирование общественности о всех нововведениях могут гарантировать дальнейшее бесконфликтное развитие атомной энергетики. В октябре 1989 г. Генеральная Ассамблея ООН призвала все государства стремиться к эффективному и гармоничному сотрудничеству "в содействии использованию ядерной энергетики и применения необходимых мер в целях дальнейшего повышения безопасности ядерных установок".

Чернобыльская трагедия заставила пересмотреть и принципы размещения АЭС. В этом вопросе необходимо учитывать множество факторов: потребность региона в электроэнергии, природные условия, наличие достаточного количества воды, плотность населения, вероятность возникновения землетрясений, наводнений, характеристику верхних и нижних слоев грунта, грунтовых вод и т.д.

1.5.4. Нетрадиционные источники получения электрической энергии

Наряду с традиционными источниками электроэнергии в мире ведется поиск путей удовлетворения все возрастающих энергетических потребностей человечества. В ряде случаев этот процесс идет более или менее успешно, однако рассчитывать на появление альтернативных источников энергии в больших масштабах ближайšie 20–30 лет вряд ли приходится. Особенно большие надежды сейчас возлагаются на использование энергии Солнца, тепла Земли, энергии ветра, энергии приливов — отливов, энергии термоядерного синтеза и некоторых других.

1.5.4.1. Утилизация солнечной энергии

Полная мощность излучения Солнца выражается астрономической цифрой — $4 \cdot 10^{14}$ млрд.кВт. На каждый квадратный метр суши приходится в среднем около 0,16 кВт. Для всей же поверхности Земли количество падающей солнечной энергии составляет 10^5 млрд.кВт, что в 20 тыс. раз превышает производство всех известных видов энергии. Достаточно сказать, что все энергетические потребности стран СССР соответствуют солнечной энергии, падающей в пустыне Кара-Кум на квадрат с длиной стороны 67 км. Таких "квадратов" только в этой пустыне — несколько сотен. Весь вопрос в том, как преобразовать энергию падающего излучения Солнца в доступную для практического использования электрическую энергию. Успехи здесь уже есть.

В настоящее время энергия солнечного излучения может широко использоваться для получения в основном низкопотенциальной тепловой энергии (до 100°C) для нужд коммунального хозяйства, в сельском хозяйстве и частично в промышленности. Это различного рода водо- и воздухонагреватели, теплицы, сушилки, опреснители воды и т.д.

Иначе обстоит дело с использованием энергии Солнца для прямого или косвенного получения электроэнергии. Прямое превращение солнечной энергии в электрическую происходит с помощью полупровод-

никовых фотоэлектрических элементов — преобразователей, косвенное — посредством получения водяного пара, поступающего в обычную турбину турбогенератора.

Создание солнечных электростанций (СЭС) с получением водяного пара за счет нагревания парового котла оказалось экономически нерентабельным. Экспериментальная солнечная электростанция СЭС-5 мощностью 5 тыс.кВт создана в 1985 г. в Крыму. Благодаря системе зеркал (гелиостатов) общей площадью 40 тыс.м² солнечные лучи непрерывно фокусируются на паровом котле, что позволяет получать до 28 т пара в час при 250°С. В Крыму 1920 ч солнечного сияния в году, что позволяет получать на СЭС-5 5,8 млн.кВт·ч электроэнергии и сэкономить около 2 тыс.т условного топлива. Однако затраты на получение электроэнергии на СЭС-5 примерно в 70 раз превышают затраты ТЭС, работающей на угле. Близкие экономические показатели имеют и СЭС такого же типа, построенные ранее во Франции и США.

Имеются проекты создания крупных СЭС подобного типа мощностью 200—300 тыс.кВт. Однако, несмотря на все усовершенствования, расчетные затраты на этих станциях во много раз превышают затраты на ТЭС традиционного типа.

В США созданы установки мощностью 30 тыс.кВт, в которых водяной пар получают другим, чем в СЭС-5, путем: солнечные лучи фокусируют на трубе, по которой протекает синтетическое масло. Масло нагревается до 390°С, поступает в теплообменник, где вода превращается в пар, приводящий в действие турбогенератор электроэнергии. В 1989 г. в Калифорнии начала работу аналогичная установка мощностью 80 тыс.кВт. Стоимость электроэнергии здесь сравнима со стоимостью электроэнергии, получаемой на АЭС.

До недавнего времени считалось, что при использовании энергии солнечного излучения будущее за электростанциями на полупроводниковых фотоэлектрических преобразователях (ФЭП). Стоимость существующих установок с ФЭП мощностью до десятков киловатт намного дороже паровых СЭС, не говоря уже о традиционных источниках энергии. Пока что область применения ФЭП — малые автономные установки, используемые в местах, куда сложно доставить топливо, а также для космических аппаратов.

В 60-х годах группой английских и американских ученых был предложен проект создания мощных космических солнечных электростанций. Предлагалось запустить на высоту 36 тыс.км над экватором со скоростью вращения Земли шестьдесят спутников с панелями полупроводниковых фотоэлементов каждая площадью 160 км² и массой 50 тыс.т. Получаемая энергия после преобразования в СВЧ передается на Землю, где преобразуется обратно в электрическую. Поначалу каза-

лось, что проект вполне осуществим. Однако огромная масса гелиостанции (300 тыс.т) создает серьезную техническую проблему по доставке грузов на орбиту. Кроме того, опасность представляет поток микроволновой энергии огромной мощности. Он ионизирует воздух, убивая все живое, распространяет радиопомехи и т.д. Расчеты показали, что суммарные потери на двойное преобразование энергии и потери на ее передачу из космоса сводят на нет выигрыш от размещения подобной СЭС в космосе по сравнению с расположением ее на поверхности Земли. Поэтому более перспективны наземные солнечные электростанции.

1.5.4.2. Термоядерная энергетика

Большие надежды возлагаются на управляемую термоядерную реакцию синтеза легких ядер, в частности изотопов водорода (D — дейтерия, T — трития). Для реакции синтеза необходима огромная температура — порядка нескольких сотен миллионов градусов. В результате реакции термоядерного синтеза выделяется колоссальное количество энергии: в реакции $D + D - 3,3$ млн.эВ, в реакции $D + T - 17,6$ млн.эВ. Наиболее заманчиво осуществить синтез ядер только дейтерия, содержащегося в обычной воде в количестве 1/350 от массы водорода или 1/6300 от массы воды. Соответственно 1 литр воды по теплотворной способности эквивалентен 300 л бензина, а 1 г дейтерия выделяет в термоядерной реакции теплоту, эквивалентную сжиганию 10 т угля. Энергия, соответствующая сжиганию ежегодно добываемых в мире горючих ископаемых, содержится в кубе воды со стороны всего 160 м.

При овладении энергией ядерного синтеза человечество получило бы доступ к практически неисчерпаемому источнику энергии, безопасному с точки зрения радиоактивного загрязнения окружающей среды, поскольку конечный продукт реакции синтеза дейтерия — гелий — безвреден.

Над решением проблемы термоядерного синтеза интенсивно работают физики ряда стран. В 1988 г. было решено объединить усилия по осуществлению проекта международного экспериментального реактора ИТЭР. Предполагается, что экспериментальная эксплуатация ИТЭР сможет начаться в 2003 г.

1.5.4.3. Энергия ветра

Около 20% поступающего на Землю солнечного излучения превращается в энергию ветра, которую можно использовать практически во

всех районах Земного шара. Использование ветра для создания ветровых электрических станций (ВЭС) затрудняется его непостоянством. Сейчас выпускаются промышленные ветроустановки мощностью 4—6 кВт, предназначенные для сельскохозяйственных ферм. За рубежом выпускаются ВЭС мощностью 100 кВт.

В последние годы начаты разработки мощных агрегатов для получения электроэнергии. В 1982 г. был опубликован прогноз развития электроэнергетических комплексов в ФРГ до 2000 г. Предполагается, что большие комплексы ветроагрегатов общей мощностью 4,5 млн.кВт (1500 башен высотой 100 м по 3 тыс.кВт каждая) будут производить 4% электроэнергии страны, что позволит сэкономить в год 3,5 млн.т каменного угля. Намечается также сооружение 6 тыс. малых установок мощностью от 5 до 20 кВт, что позволит сэкономить около 0,3 млн.т жидкого топлива.

В Великобритании принято решение о строительстве в ближайшие годы "ветровых парков" площадью 3—4 км². В каждом из них будет действовать по 25 ветротурбин суммарной мощностью 8 тыс.кВт. В перспективе планируется создание гигантских "ветропарков" площадью 500 км², состоящих из нескольких сотен энергоустановок.

В Швеции планируется строительство 4000 ВЭС (по 3 тыс.кВт каждая), которые обеспечат 20% потребности Швеции в электроэнергии. Большая часть их будет установлена в прибрежных водах на расстоянии 3—5 км от берега.

В США к концу 1989 г. насчитывалось 14 тыс. ВЭС общей мощностью 1,4 млн.кВт, а в Дании действовало 2400 ВЭС с суммарной мощностью 253 тыс.кВт.

Во всем мире интерес к ВЭС растет, несмотря на то что при больших масштабах производства энергии на мощных ветрогенераторах требуются большие территории, возникают радиопомехи и сильный шум, поскольку концы лопастей рассекают воздух со сверхзвуковой скоростью.

1.5.4.4. Энергия прилива

Приливы — отливы наблюдаются в океанах и морях дважды в сутки, причем характер прилива зависит от географической широты местности, глубины моря и крутизны береговой линии. Величины перепада высот при приливе зачастую превышают 10 м.

Первая приливная электростанция (ПЭС) мощностью 240 тыс.кВт была построена во Франции в 1967 г. в месте впадения реки Роны в Ла-Манш. Устье реки было перегорожено дамбой длиной 700 м, в теле дамбы установлены "обратимые" гидроагрегаты, вращающиеся в одну

сторону при приливе и в обратную — при отливе. Стоимость сооружения ПЭС на Роне в 2,5 раза превысила стоимость обычной речной ГЭС такой же мощности.

Вблизи Мурманска в 1986 г. построена опытно-промышленная ПЭС мощностью 800 кВт. Было перекрыто узкое горло губы Кислой и создан бассейн ПЭС, играющий роль реки, вытекающей в море.

В Великобритании обсуждается проект сооружения ПЭС в открытом море. Выявлены участки мелководного моря со стабильным приливом высотой 6 м, на которых планируется строительство невысоких дамб в 10 км от берега. В этих дамбах будут установлены шлюзы и обратимые гидроагрегаты, способные использовать до 45% энергии прилива и отлива. По расчетам, на восьми таких участках можно получить 25% электроэнергии, требуемой в настоящее время стране. При этом отпадает необходимость в сооружении громоздких судоходных шлюзов и затопления приморских равнин. На вынесенных в море дамбах можно дополнительно построить и ветровые электростанции. Стоимость производимой на такой ПЭС энергии сравнима со стоимостью, получаемой на АЭС.

1.5.4.5. Геотермальная энергия

Геотермальная энергия — это энергия, запасенная в подземной горячей воде и водяном паре. Запасы термальных вод на территории бывшего СССР оцениваются примерно в 200 млн.т условного топлива в год. В настоящее время ежегодно добывается 60 млн.м³ термальной воды, что эквивалентно 500 тыс.т условного топлива.

На юге Камчатки в 1966 г. в долине р. Паужетки пущена первая в стране геотермальная тепловая электростанция (ГеоТЭС) мощностью 11 тыс.кВт. В отдаленных районах себестоимость электроэнергии на ГеоТЭС в несколько раз ниже, чем на дизельных электростанциях с привозным топливом.

На Камчатке планируется построить промышленную Мутновскую ГеоТЭС мощностью 200 тыс.кВт. ГеоТЭС построены также в Италии, Новой Зеландии, США (долина Больших Гейзеров в Калифорнии), в Исландии. В общей сложности сегодня ГеоТЭС вырабатывают ~ 0,1% от суммарной мощности электростанций мира. В будущем вклад может быть более высоким, поскольку запасы геотермальных ресурсов очень велики. Лишь сравнительно недавно обнаружилось, что геотермальные электростанции, работающие на подземных паре и горячей воде, гораздо более радиоактивны, чем тепловые станции на угле, в основном за счет радиоактивного радона и продуктов его распада. Установлено, что из всех естественных источников радиации радон является наибо-

лее опасным. Он ответствен за $\frac{3}{4}$ годовой индивидуальной эффективной дозы облучения, получаемой населением от земных источников радиации, и примерно за $\frac{1}{2}$ дозы от всех естественных источников радиации.

1.5.4.6. Другие нетрадиционные источники

В поисках альтернативных экологически чистых источников электроэнергии ведутся исследования по использованию для этой цели энергии волн. Экспериментальная электростанция сооружена в Норвегии на берегу Северной Атлантики в выступающей нише скалы. Здесь сооружена бетонная камера, в которую "впадают" волны. Под водой в камере имеется широкое отверстие, выходящее в вертикальную бетонную шахту, где установлена воздушная турбина. Накатывающаяся в камеру волна повышает уровень воды в шахте, а когда волна спадает, уровень воды снова уменьшается. Тем самым уровень воды в шахте меняется с частотой волнения моря. Это позволяет засасывать либо вытеснять воздух через турбину, которая приводит в действие электрогенератор мощностью 400 кВт. Волновые электростанции могут быть построены и непосредственно в море. Трудности в эксплуатации волновых станций связаны с непостоянством размеров и скорости движения волн, а также с обеспечением устойчивой эксплуатации в условиях штормовой погоды.

Из других нетрадиционных источников энергии в последнее время все большее внимание уделяется так называемым биогазовым установкам, в которых в процессе анаэробного сбраживания осадков сельскохозяйственного производства, избыточной массы активного ила и других органических отходов получается горючий газ (главным образом метан). Такие установки успешно эксплуатируются во многих странах Западной Европы, США и др. Так, в Индии в 1985 г. их насчитывалось более 400 тыс.шт. В Китае в 1986 г. эксплуатировалось 25 млн. печей и водонагревателей на биогазе.

И конечно же ключевой проблемой, особенно в странах бывшего Союза, является энергосбережение. Например, значительную экономию энергии дало бы применение газовых турбин в доменном производстве — каждая турбина могла бы экономить 11 тыс.т условного топлива в год. Наибольшие потери энергии характерны для крупнотоннажной металлургической промышленности. Только в 1985 г. на металлургических заводах сожгли в факелах 8 млрд.м³ доменного и 0,5 млрд.м³ коксового газа, чего хватило бы для обогрева города с миллионным населением.

Энергетический кризис 70-х годов вынудил ведущие страны мира

коренным образом изменить структуру экономики, вследствие чего в последние годы рост энергопотребления уменьшился, в частности в США на 35—40%, а в Японии на 70%.

Пока что рассчитывать всерьез на то, что нетрадиционные источники энергии могут в скором времени заменить ныне действующие, не приходится. По прогнозам специалистов, переход на альтернативные источники энергии произойдет не ранее чем через 30—50 лет. А пока задача заключается в том, чтобы максимально снизить ущерб окружающей среде при использовании традиционных способов получения электроэнергии.

§ 1.6. ЭКОНОМИЧЕСКИЕ И СОЦИАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сейчас, когда экономика начала занимать ключевые позиции в развитии всей цивилизации, экология становится экономической категорией. Ни один крупный проект не должен быть осуществлен без экологической экспертизы, без принятия мер по защите окружающей среды, без учета ограниченности сырьевых ресурсов. К сожалению, до недавнего времени экономика развивалась без учета экологического фактора и на настоящий момент экономические механизмы защиты окружающей среды недостаточно разработаны. В основном действуют лишь штрафные санкции и общественное мнение. Это хотя и существенное, но не главное в решении экологических проблем. Необходима такая система оценки экономической эффективности того или иного производства, при котором стимулировалась бы экологизация производства.

С экологической точки зрения необходима перестройка всех производственных отношений в обществе.

Конфликт между экономикой и экологией не может быть разрешен без активного вмешательства общественности. Во многих странах мира сейчас развернулось движение "зеленых" — защитников окружающей среды, создаются общественные органы контроля за деятельностью промышленных предприятий, за содержанием вредных веществ в сточных водах и газовых выбросах. И все же в погоне за прибылью предприниматели, хоть и вынуждены считаться с общественным мнением, стремятся к сокращению расходов на природоохранные мероприятия. Очевидно, забота о чистоте окружающей среды должна быть приоритетной для государства. Тем более что страны, особенно развитые в техническом отношении, находятся сейчас перед выбором: либо тратить бюджетные средства на вооружение, либо — на защиту окружающей среды.

Сейчас, когда над человечеством нависла угроза глобального экологического кризиса, ведущие лидеры мировой политики наконец-то начали осознавать, что дальнейшее наращивание гонки вооружений в ущерб интересам окружающей среды чревато необратимыми последствиями, столь же пагубными для человечества, как и ядерная катастрофа. Провозглашенная нашей страной новая международная политика открывает возможность снизить уровень военного противостояния. Уже сделаны практические шаги по ликвидации целого класса вооружений, ведутся переговоры о сокращении арсеналов ядерного оружия, о сокращении обычных вооружений, об уничтожении запасов химического оружия. Все эти меры вселяют оптимизм и веру в возможность освобождения больших денежных средств, которые могли бы пойти на предотвращение экологического кризиса.

При любой общественной формации природа всегда была объектом эксплуатации. В условиях преобладания машинного способа производства эксплуатация приобрела особенно хищнический характер.

Промышленные предприятия, стремясь избавиться от не утилизируемых отходов, сбрасывают их в реки, водоемы, на дно морей и океанов. Известно, что Англия, ФРГ, Франция, Бельгия и Нидерланды ежегодно затапливают в водах Атлантического океана десятки тысяч тонн радиоактивных отходов. В 1970 г. США сбросили в Атлантический океан 418 контейнеров с нервно-паралитическим газом.

Во всем мире участились экологические катастрофы. Известны последствия аварии на химическом комбинате в Бхопале в Индии, которая унесла 10 тыс. человеческих жизней. Катастрофической оказалась авария химического комбината в Базене (Швейцария). Она привела к сильнейшему загрязнению р. Рейн. Вода стала полностью непригодной для питья, погибло множество рыб и других обитателей Рейна. Такая же ситуация сложилась и при аварии на комбинате минеральных удобрений в г. Стебнике в верховьях р. Днестр. В результате этой аварии в реку было сброшено около 5 млн.м³ концентрированных сточных вод.

От загрязнения среды любое общество несет большие материальные потери. Например, в США потери от загрязнения воздуха оцениваются в 20 млрд. долл. в год. Ущерб, наносимый Японии загрязнением окружающей среды, составляет 5 трлн. иен в год. Ущерб от аварии в Чернобыле оценивается в 10 млрд.руб.

Экологические трудности усиливают и осложняют экономический кризис: способствуют сокращению объема материального производства, замораживанию проектов строительства новых предприятий, увеличивают заболеваемость населения и т.д.

Все эти обстоятельства в конечном итоге вынуждают общество

значительно усилить деятельность в области охраны окружающей среды. Субсидируются научные исследования, разрабатываются новые технологические схемы с применением безотходных производств и водооборотных схем водоснабжения, совершенствуются и автоматизируются методы анализа загрязняющих веществ и т.д.

Охрана окружающей среды означает осуществление комплекса социальных, экономических, научно-исследовательских и технических мероприятий, обеспечивающих сохранение природной среды, пригодной для жизнедеятельности нынешних и будущих поколений людей. Эти мероприятия имеют как всеобщий, глобальный характер, затрагивая жизненные интересы всего населения Земного шара, так и локальный — для решения экологических проблем местного значения. В то же время экологические проблемы становятся все трудней разделить на местные и общие, поскольку в современном мире все взаимосвязано.

В сфере новых экономических отношений, стимулирующих экологическую чистоту промышленных и сельскохозяйственных производств, особенное значение приобретает использование достижений научно-технического прогресса для решения природоохранных задач. Это в первую очередь касается совершенствования технологических процессов с точки зрения их экологической чистоты и ресурсосбережения, автоматизации и оптимизации процесса, создания комплексных безотходных производств, широкого применения водооборотных схем. Достижения научно-технического прогресса необходимо шире использовать и в системе контроля за выбросами загрязняющих веществ в окружающую среду, за состоянием объектов окружающей среды с целью ранней диагностики начавшихся изменений в природных экосистемах. При этом предполагается наличие обратной связи между деятельностью предприятия и влиянием его на окружающую среду.

Ясно, что дальнейшее развитие цивилизации по экстенсивному пути без учета ограниченных возможностей биосферы и возможных отрицательных последствий неминуемо приведет к возникновению кризисной экологической обстановки.

Очевидно, для решения всех проблем защиты окружающей среды одних только законодательных мер недостаточно. Управление качеством среды обитания в условиях возрастающего антропогенного воздействия должно опираться на применение наиболее эффективных методов и средств защиты окружающей среды, разрабатываемых с учетом экологических и экономических факторов. Необходимо также коренное изменение психологии общества, всеобщее осознание надвигающейся опасности.

Организация мер по охране окружающей среды требует учета не только экономики, но и особенностей исторических традиций, уровня культуры населения каждого конкретного региона.

Переходя от созерцания явлений окружающей среды к осознанному воздействию на нее, увлекшись идеей преобразования природы, человек вольно или невольно вовлекается в погоню за самим собой. Человек изменяет ландшафты, создает искусственные экосистемы, меняет динамику рек, начинает оказывать влияние на климатические процессы. Тем самым все свои научные и технические возможности он обращает во вред природе и в конечном итоге, самому себе. В результате нынешнее поколение людей становится свидетелем приближения человечества к кризисной черте.

Лишь недавно человек понял, что существует некая запретная черта в отношениях с окружающей средой, переступив которую он погубит себя и нарушит эволюцию биосферы. Лекарством от безумного стремления к пропасти небытия могла бы стать всеохватывающая информационная система наблюдений за происходящими в природной среде изменениями с целью предотвращения наиболее опасных последствий человеческой деятельности.

Но пока человек "успешно" продолжает уничтожать преграды на пути к экологической катастрофе. В Западной и Центральной Африке почти полностью уничтожены леса, ежегодно деградирует 6—7 млн. га пахотных земель, устрашающих объемов достигли выбросы загрязняющих веществ в атмосферу. Спутником человеческой активности являются все возрастающие по своей мощности катастрофы. Природные катастрофы происходили всегда, но все более набирают силу другие, антропогенные причины катастроф. Частые аварии танкеров с нефтью, война в Персидском заливе, авария в Чернобыле, взрывы на заводах и складах, сопровождающиеся выбросами в окружающую среду отравляющих веществ, и другие непредсказуемые катастрофы — реальность нашего времени.

ЛИТЕРАТУРА

Андерсон Дж.М. Экология и науки об окружающей среде: биосфера, экосистемы, человек. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 165 с.

Балацкий О.Ф., Мельник Л.Г., Яковлев А.Ф. Экономика и качество окружающей природной среды. — Л.: Гидрометеиздат, 1984. — 190 с.

Барбье М. Введение в химическую экологию. — М.: Мир, 1978. — 299 с.

Горшков В.Г. Энергетика биосферы и устойчивость состояния окружающей среды. Итоги науки и техники, серия "Теоретические и общие вопросы географии". Т. 7. — М.: ВИНТИ, 1990. — 238 с.

Никитин Д.П., Новиков Ю.В. Окружающая среда и человек. — М.: Высшая школа, 1986. — 415 с.

Одум Г., Одум Э. Энергетический базис человека и природы. — М.: Прогресс, 1978. — 380 с.

Одум Г. Основы экологии. — М.: Мир, 1975. — 740 с.

Патин С.А. Влияние загрязнения на биологические ресурсы и продуктивность Мирового океана. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1979. — 304 с.

Разумишин Н.В. Природные ресурсы и их охрана. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1987. — 270 с.

Розанов Б.Г. Основы учения об окружающей среде. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 373 с.

Скалкин Ф.В., Канаев А.А., Кош И.З. Энергетика и окружающая среда. — Л.: Энергоиздат, 1981. — 280 с.

Федоров В.Д., Гильманов Т.Г. Экология. — М.: Изд-во МГУ, 1980. — 464 с.

Чалый Г.В. Энергетика и экология. — Кишинев; Штиинца, 1991. — 124 с.

Яблоков А.В., Остроумов С.А. Охрана живой природы: Проблемы, перспективы. — М.: Лесная промышленность, 1983. — 271 с.

ГЛАВА 2

МОНИТОРИНГ СОСТОЯНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ И МЕТОДЫ АНАЛИЗА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Диагноз и лечение болезни любого живого организма должны опираться на определенную систему наблюдений и средств контроля параметров, отражающих состояние организма, развитие болезни и эффективность мер по ее излечению. Точно так же и состояние окружающей среды должно характеризоваться определенным набором параметров, методологией "лечения" и прогнозирования исхода экологических "заболеваний". Для профилактики "заболеваний" необходимы постоянная диагностика и регулирование состояния окружающей среды.

Состояние биосферы, меняющееся под влиянием естественных причин, как правило, вскоре возвращается к исходному. Перепады температуры и давления, сезонное изменение биомассы растений и животных — это естественные вариации в состоянии биосферы, тогда как средние ее характеристики (климат, круговорот воды и других веществ, глобальная продуктивность живой природы и т.д.) могут заметно измениться лишь за тысячи и даже миллионы лет.

В противоположность этому перемены в биосфере, вызываемые деятельностью человека (антропогенные изменения), идут чрезвычайно быстро.

Изменения в природе контролируют и изучают многочисленные службы: гидрометеорологическая, сейсмическая, ионосферная, гравиметрическая, магнитометрическая и др. Но они не ставят своей основной целью выделение антропогенных сдвигов в природе на фоне естественных вариаций. Поэтому и появилась потребность в специальных наблюдениях за изменениями в окружающей среде, вызванными деятельностью цивилизации.

§ 2.1. МОНИТОРИНГ КАК СИСТЕМА НАБЛЮДЕНИЯ И КОНТРОЛЯ ЗА СОСТОЯНИЕМ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Все возрастающая опасность отрицательного воздействия интенсификации промышленного и сельскохозяйственного производств на

здоровье людей и на состояние биосферы в целом приводит к необходимости разработки системы предупреждения, контроля и прогнозирования состояния как отдельных объектов окружающей среды, так и всей биосферы. Такая информационная система наблюдения и анализа состояния природной среды, в первую очередь наблюдения уровней загрязнений и эффектов, вызываемых ими в биосфере, получила название *мониторинга*. В задачи этой системы входит сбор информации о состоянии среды и уровнях ее загрязнений в пространстве и во времени по определенной программе.

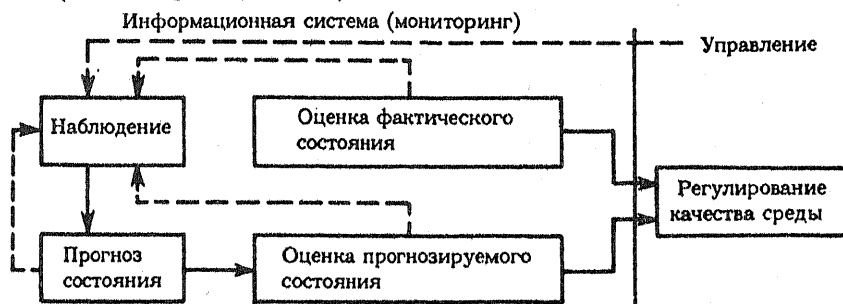
На Первом межправительственном совещании по мониторингу (Кения, 1974 г.), созванном Советом управляющих Программы ООН по проблемам окружающей среды (ЮНЕП), были изложены основные цели глобальной системы мониторинга окружающей среды. Особое внимание было уделено контролю над изменениями в природе, вызываемыми ее загрязнением, а также предупреждению об угрозе здоровью людей, о стихийных бедствиях и экологических нарушениях.

Конечно, глобальная система мониторинга должна базироваться на подсистемах национального мониторинга, включать элементы этих подсистем. Тогда мониторинг станет многоцелевой информационной системой, оповещающей о состоянии биосферы, о степени антропогенного воздействия на среду, о факторах и источниках этого воздействия.

Как система наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды мониторинг состоит из трех ступеней: наблюдение, оценка состояния и прогноз возможных изменений.

На межправительственном совещании в Кении первоочередным направлением в системе глобального мониторинга были признаны наблюдения над загрязнением окружающей среды на импактном (уровень сильного локального загрязнения), региональном и фоновом уровнях.

Блок-схема мониторинга может быть представлена в следующем виде (Ю.А. Израэль, 1974 г.):



Важнейший элемент мониторинга — оценка состояния природной среды. Этапами этой оценки являются выбор показателей и характеристик объектов окружающей среды и их непосредственное измерение. Набор параметров должен отвечать на вопрос, каково состояние природной среды.

Построение прогноза подразумевает знание закономерностей изменений уровня загрязнения и состояния объектов природной среды, наличие соответствующих моделей и возможностей численного расчета.

Для оценки состояния среды и прогноза возможных изменений целесообразно выделить подсистемы наблюдений за абиотической (геофизический мониторинг) и биотической (биологический мониторинг) частью биосферы. Круг геофизических наблюдений весьма обширен: от реакции на то или иное воздействие в микромасштабе вплоть до реакций глобальных, например погодных и климатических изменений. Для этого необходимы сведения о загрязнении и мутности атмосферы, о других метеорологических и гидрологических характеристиках среды.

Особое внимание следует уделять переносу загрязняющих веществ из одной среды в другую.

Главная задача биологического мониторинга — выявление отклика биосферы на антропогенное воздействие на самых разных уровнях живого: молекулярном; клеточном, организменном, популяционном уровне сообщества.

Здесь особенно важны наблюдения за воздействием окружающей среды на человека, за реакцией популяций, от которых зависит благополучие экосистем, на антропогенные воздействия, за особо чувствительными или критическими популяциями по отношению к тому или иному воздействию.

В биологическом мониторинге важная роль отводится наблюдениям за возможными изменениями наследственных признаков у разных популяций, за жизнедеятельностью легкоранимых популяций-индикаторов, например за лишайниками.

Классификация состояний природных объектов, источников и факторов воздействия приведена в табл. 9.

Т а б л и ц а 9. Система наблюдений за состоянием окружающей среды

Раздел наблюдений	Наблюдения и прогноз
А. Источники и факторы воздействия	А.1. Локальные источники загрязнений и воздействий

Раздел наблюдений	Наблюдения и прогноз
Б. Состояние объектов окружающей природной среды	А.2. Факторы воздействия (загрязняющие вещества, физические факторы) Б.1. Состояние среды, характеризующееся физическими и физико-географическими данными Б.2. Состояние среды, характеризующееся геохимическими данными о составе и характере загрязнений
В. Состояние биотической составляющей биосферы	В.1. Реакция биоты—отклики и последствия: а) у отдельного организма; б) у популяции; в) у сообщества и экосистемы
Г. Реакция крупных экосистем и биосферы в целом	Г.1. Реакция крупных систем (погода, климат) Г.2. Реакция биосферы в целом

Наблюдение осуществляется как за антропогенными изменениями, так и за фоновыми, природными, что необходимо для оценки антропогенной составляющей наблюдаемых изменений. Как правило, антропогенные воздействия накладываются на естественные изменения и разделить их не всегда удается.

Примером таких "накладок" может служить понижение уровня Каспийского моря в конце 50-х годов. Это понижение совпало с ростом масштабов использования воды в народном хозяйстве, с сокращением речного стока (главным образом р. Волги). Общественность забила тревогу, возникли даже "проекты века" по переброске в Каспийское море вод сибирских и северных рек. Однако в последующем, несмотря на продолжающееся потребление речного стока р. Волги, уровень Каспия стабилизировался и в последние годы начал резко повышаться.

Другой пример — в середине 70-х годов начала повышаться соленость Азовского моря, создалась угроза для рыбных ресурсов этого уникального природного водоема. Появился проект перекрытия плотинной Керченского пролива, чтобы прекратить доступ в Азовское море соленых вод Черного моря. Проект реализовать не успели — с конца 70-х годов соленость в Азовском море стала вновь понижаться, несмотря на продолжающееся интенсивное народнохозяйственное использование стока рек Дона и Кубани.

Эти примеры показывают несовершенство прогноза природных

явлений, в первую очередь климата, оказывающего первостепенное влияние на все процессы, протекающие в биосфере и отдельных экосистемах. Тем не менее сама природа подсказывает, в каких направлениях антропогенная деятельность может приводить к значительным сдвигам в сложившемся естественном биогеохимическом равновесии в окружающей среде и каковы их вероятные последствия. Предвидение возможных отрицательных последствий, прогноз и ограничение наиболее опасных антропогенных воздействий и являются главной задачей системы мониторинга.

В настоящее время в мире развернута густая сеть станций наблюдения за состоянием окружающей среды. Например, в США наблюдения только за состоянием водных объектов ведутся на 10 000 станциях.

В системе мониторинга различают три уровня: санитарно-токсикологический, экологический и биосферный.

Санитарно-токсикологический — наблюдение за состоянием окружающей среды, степенью загрязнения природных объектов вредными веществами, за влиянием этих загрязнителей на человека, животный и растительный мир, за наличием в окружающей среде аллергенов, патогенных микроорганизмов, пыли и т.д., за содержанием в атмосфере оксидов азота и серы, СО, тяжелых металлов, за качеством водных объектов, степенью их загрязнения органическими веществами, нефтепродуктами и минеральными солями.

Экологический мониторинг — наблюдение за изменениями в экологических системах (биогеоценозах), природных комплексах, за их продуктивностью, а также за динамикой запасов полезных ископаемых, водных, земельных и растительных ресурсов.

Поскольку природа едина и расчленить ее на живую и неживую составляющие можно лишь условно, экологический мониторинг как бы объединяет геофизический и биологический мониторинг, и задача экологического мониторинга — обнаружение в экосистемах изменений антропогенного характера (на фоне естественных флуктуаций).

Биосферный мониторинг — наблюдение за глобально-фоновыми изменениями в природе: степенью радиации; наличием в атмосфере СО₂, О₃; ее запыленностью; циркуляцией тепла; газовым обменом между океаном и воздушной оболочкой земли; мировой миграцией птиц, животных, растений и насекомых; погоднo-климатическими изменениями на планете.

В целях проведения фоновых наблюдений по всему миру создается сеть биосферных заповедников, на территории которых запрещается производственная деятельность, представляющая опасность для растительного и животного мира или сопровождающаяся значительным загрязнением окружающей воздушной и водной сред.

Фоновое глобальное состояние биосферы изучают на так называемых фоновых станциях, которые организованы в ряде стран на базе биосферных заповедников. Фоновое состояние среды в прошлом можно реконструировать с помощью анализа колец деревьев, годовых слоев ледников и донных отложений.

В настоящее время более или менее развита система санитарно-токсикологического мониторинга.

Важнейшей экотоксикологической характеристикой вещества, его экологической ПДК (предельно допустимой концентрации) является пороговая концентрация, превышение которой приводит к отрицательным для экосистемы изменениям.

Наряду с величиной экологической ПДК важной характеристикой экосистемы служит ее ассимиляционная емкость в отношении данного загрязняющего вещества (ЗВ) или суммы веществ. *Ассимиляционная емкость* объекта окружающей среды — это максимальное количество ЗВ, которое может быть за единицу времени накоплено, разрушено, трансформировано или выведено за пределы экосистемы в результате совокупности процессов самоочистения без нарушения ее нормального функционирования. Ассимиляционная емкость экосистемы определяет допустимый уровень антропогенных воздействий на фоне естественной изменчивости и в интервале допустимых колебаний параметров состояния систем.

Экологическое нормирование призвано ограничить антропогенные воздействия рамками экологических возможностей и нацелено на оптимизацию взаимодействия человека с природой, на оптимизацию использования возобновляемых природных ресурсов.

В общем виде экологическое нормирование предусматривает:

1. Учет при оценке последствий антропогенного воздействия множественности путей загрязнения и самоочистения элементов биосферы.
2. Поиск "критических" звеньев биосферы и факторов воздействия.
3. Развитие подходов к нормированию воздействий с учетом их влияния на природные экосистемы.

Основным критерием при определении допустимой экологической нагрузки является отсутствие снижения продуктивности, стабильности и разнообразия экосистемы. Гибель отдельных организмов, особей в этом случае не представляется критической.

При нормировании антропогенных воздействий большое значение имеют приоритетные факторы и эффекты воздействия. Приоритетность с учетом экономических соображений определяет характер и срочность мероприятий по борьбе с негативными последствиями и по их предотвращению.

Кроме того, при оценке адаптационных возможностей биосферы

необходимо опираться на понятие устойчивости экосистемы, ее экологического резерва. *Экологический резерв* определяет возможную долю возобновляемых природных ресурсов, которая может быть изъята из биосферы (либо ее элемента) без нарушения основных свойств среды. Устойчивость экосистемы достигается за счет сосуществования многих популяций, жизнедеятельность которых находится во взаимосвязи и взаимозависимости. Конкуренция за ареал обитания, симбиотические связи, отношения хищник — жертва, и все это на фоне изменчивости природной среды, не только ограничивает рост численности отдельных популяций, но и обеспечивает уровень развития экосистемы в целом.

Большое значение имеет выявление факторов, определяющих неустойчивость биосферы и отдельных экосистем, критических элементов, нарушение которых может привести к деградации или существенному ущербу для экологической системы. Устойчивое развитие биосферы в условиях антропогенного воздействия возможно лишь в определенных пределах таких воздействий, не подрывающих способность экосистемы в гомеостазу. Оценка пределов допустимой нагрузки на экосистему является важнейшей задачей мониторинга. При этом проблема регулирования и управления качеством природной среды опирается на экологическое прогнозирование и требует построения соответствующих математических моделей.

В настоящее время в мире созданы мощные средства сбора данных об окружающей среде. Например, аэрокосмические аппараты, с помощью которых проводится анализ земного покрова, газового состава атмосферы, загрязнения океана и т.д. Аэрокосмические методы измерения геофизических и экологических параметров основаны на анализе спектральных характеристик собственного и отраженного излучений материковых покровов, акваторий, атмосферы и облачности. Создаются методики и алгоритмы организации измерений, их сортировки, обработки, что позволяет переходить к разработке других систем — геоинформационных. Уже есть примеры таких систем, используемых для оценки радиационной обстановки в Японии.

Геоинформационные мониторинговые системы могут быть локального, регионального и глобального масштабов. Системы локального характера основаны на стационарных средствах регистрации данных об окружающей среде. Для организации систем регионального масштаба используют самолеты, на которых размещена измерительная аппаратура. Создано большое число региональных геоинформационных систем для оперативной оценки степени аномальности климатических процессов. Создание же глобальных мониторинговых систем является качественно новым этапом в развитии мониторинга и требует больших затрат. Работы над глобальными системами ведутся в рамках крупных

международных программ, например программы изучения океанских процессов, разработанной НАСА, основная цель которой — понять роль океанов в формировании климата Земли. Опыт этой программы говорит о реальности создания глобальных мониторинговых систем, обеспечивающих накопление таких данных, как распределение температуры поверхности, векторы скоростей ветра над водой, радиационный баланс, газовый обмен на границе с атмосферой и т.д. На основе этих данных могут создаваться модели, позволяющие прогнозировать состояние экосистем океана.

В последние годы успехи информатики и вычислительной техники приоткрыли методам моделирования двери в такие области, как экология, биофизика, медицина. Но тут возникает сложность: модель должна как можно точнее описывать реальный объект, а живые объекты характеризуются множеством параметров, которые к тому же непрерывно меняются. Полную информацию о живом объекте получить практически невозможно, поэтому принципиально невозможно создать адекватную модель. Проблема катастрофически усложняется, если с помощью модели пытаться описать функционирование отдельных экосистем или всей биосферы.

Разработка теории мониторинга сталкивается и с другими серьезными трудностями. Чтобы сказать, какие данные об изучаемом природном процессе нужны для осуществления его мониторинга, требуется математическая модель этого процесса. А построение модели требует согласованного учета деталей процесса и его пространственных масштабов.

При построении математической модели изучаемые природные процессы разбивают на три группы:

- 1) относящиеся к выбранному масштабу времени;
- 2) находящиеся в динамическом равновесии по отношению к выбранному масштабу времени (быстро протекающие процессы);
- 3) которые можно считать неизменяющимися по отношению к выбранному масштабу времени (медленно протекающие процессы).

Международный комитет при ЮНЕСКО определил перечень процессов и их характеристические времена (табл. 10).

Т а б л и ц а 10. Природные процессы и характерные времена их протекания

Процесс	Временная шкала
Осаждение	Минуты, часы
Дыхание растений	Часы, дни
Формирование продуктивности	Дни, месяцы

Процесс	Временная шкала
Изменения в сообществе растений и животных	Месяцы, годы
Формирование почвы	Десятилетия
Геоморфологические процессы	Века, тысячелетия

С временными масштабами тесно связана и пространственная детализация.

Таким образом, систематизация природных ресурсов имеет по меньшей мере двухмерный характер. И структура системы экологического контроля должна учитывать эту двумерность. Программа, разработанная Международным комитетом при ЮНЕСКО, рекомендует набор моделей для этой системы, охватывающий различные проблемы направления:

- определение пространственной сетки для сбора данных о взаимосвязях климатических изменений с поведением экосистем;
- построение моделей с выделением неоднородностей вертикальных структур таких обобщенных переменных, как растительность и почва;
- изучение взаимосвязи климатических событий в прошлом и настоящем и выявление закономерностей этих взаимосвязей для отдельных территорий;
- создание моделей для описания динамики долго- и короткоживущих газов в атмосфере;
- организация экспериментальных исследований для получения данных, обеспечивающих понимание эффектов воздействия атмосферных газов на растительные сообщества;
- численное описание динамики прибрежных вод мирового океана в условиях поступления данных от источников наземного базирования и со спутников.

Необходимо расширять применение новых технологий измерения. Например, в области геоинформационного мониторинга слабо используется миллиметровый диапазон, который может применяться для определения примесных газов в атмосфере.

Практически невозможно по данным измерений установить истинные значения параметров, так как экологические системы непрерывно изменяются и нельзя сформировать статистически однородную выборку данных.

Совершенствуя технику измерения и развивая модели экосистем, нельзя забывать о методах обработки данных измерений и моделирования. Математическая модель может успешно выполнять свои функ-

ции только при наличии доступа к банкам данных. Поэтому один из центральных блоков глобальной мониторинговой системы — это система сбора, сортировки и накопления результатов измерения и моделирования.

§ 2.2. ПРОЦЕССЫ МАССОПЕРЕНОСА ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Источники антропогенного химического загрязнения окружающей среды имеют, как правило, конкретный адрес. Это могут быть локализованные источники, например дымовые трубы или сточные воды предприятий, а могут быть и рассредоточенные сельскохозяйственные поля, городские территории. В силу миграции загрязнений в объектах окружающей среды они могут складываться от различных источников. В масштабах региона действие множества локальных источников можно рассматривать как один рассредоточенный источник.

Возможные формы и пути миграции загрязняющих веществ между различными природными системами представлены в табл. 11.

Т а б л и ц а 11. Пути миграции загрязняющих веществ в окружающей среде

Природная среда	Возможная форма миграции загрязнения
Атмосфера - атмосфера	Перенос в атмосфере, характерный для большинства загрязняющих веществ
Атмосфера - гидросфера	Осаждение атмосферных загрязнений на водную поверхность
Атмосфера - поверхность суши	Осаждение атмосферных загрязнений на земную поверхность (сушу)
Атмосфера - биота	Осаждение атмосферных ЗВ на поверхность растений с последующей ассимиляцией (внекорневое поступление загрязнений в биоту)
Гидросфера - атмосфера	Испарение из воды в атмосферу
Гидросфера - гидросфера	Перенос ЗВ в водных системах
Гидросфера - поверхность суши (дно рек, озер)	Переход из воды в почву (фильтрация, сорбция, осаждение на дно водоемов)
Гидросфера - биота	Переход из поверхностных вод в биоту (наземные и водные экосистемы, поступление в организм животных и человека с питьевой водой)
Поверхность суши - атмосфера	Переход с поверхности суши, почвы в атмосферу (выветривание, испарение, перенос пыли)
Поверхность суши - гидросфера	Смыв ЗВ с суши во время снеготаяния, с осадками, временными водотоками

Природная среда	Возможная форма миграции загрязнения
Поверхность суши - поверхность суши	Миграция в почве, ледниках, снежном покрове (проникновение загрязнений на разные глубины)
Поверхность суши - биота	Корневые поступления ЗВ в растительность
Биота - атмосфера	Испарение из биоты
Биота - гидросфера	Попадание ЗВ из биоты в воду после гибели организма
Биота - поверхность суши	Попадание ЗВ из биоты в почву с экскрементами и после гибели организма
Биота - биота	Миграция ЗВ по пищевым цепям

Все элементы биосферы в той или иной мере участвуют в процессах массопереноса загрязняющих веществ.

Миграция загрязняющих веществ на большие расстояния стала международной проблемой, поэтому большое значение имеет наблюдение (констатация) за распространением ЗВ и источниками их поступления в окружающую среду. Принципиальное значение имеют выявление путей миграции ЗВ, количественное описание скорости их распространения в окружающей среде, позволяющее осуществлять математическое моделирование процессов массопереноса и в конечном итоге прогнозировать и регулировать уровень загрязнения окружающей среды в допустимых пределах.

Большое значение для оценки трансграничного воздушного переноса ЗВ на большие расстояния имеет математическое моделирование траектории движения воздуха с определением вдоль нее так называемого сухого или влажного выпадения ЗВ на землю. Под сухим понимается убыль примеси за счет ее взаимодействия с подстилающей поверхностью, под влажным — процесс захвата примеси облаками и осадками и осадание вместе с дождем или снегом на почву. Конечно, достоверность долгосрочных прогнозов такого рода еще невелика, так как не решены гораздо более глобальные проблемы, например прогнозирование погоды. Тем не менее с помощью таких расчетов, анализируя чувствительность "решения" к вариации параметров модели в допустимых пределах, можно представить вероятностную картину влияния того или иного источника ЗВ на загрязнение окружающей среды.

Другой объект моделирования — миграция и трансформация загрязняющих веществ, в частности пестицидов, в системе почва — атмосфера — водные объекты — биота. Чисто эмпирические подходы к

прогнозу, здесь практически невозможны из-за многообразия физико-химических свойств ЗВ и условий внешней среды. Возникает необходимость построения физико-математических моделей процессов миграции и трансформации ЗВ с различным числом параметров, поддающихся экспериментальному определению. Для построения модели естественна попытка разделить всю совокупность процессов, протекающих в окружающей среде, на отдельные "блоки". Именно по такому пути и пошли создатели различных прогностических моделей. В основе этих моделей лежат представления о физических процессах массопереноса ЗВ и о процессах их химической (биохимической) трансформации вдоль "траектории" миграции.

Физические процессы массопереноса делят на две группы. Первая группа — процессы, протекающие на границах раздела фаз: улетучивание ЗВ с границы раздела почва — атмосфера, испарение с границы раздела жидкость — атмосфера, процессы сорбции — десорбции растворенных веществ. Сюда же относятся эффекты биоаккумуляции. Во вторую группу входят процессы массопереноса в пределах каждой из фаз (почва, вода, атмосфера). Для многих ЗВ с высокой летучестью основной вклад в миграцию в окружающей среде дает перенос с воздушными массами, т.е. определяется не прогнозируемыми пока с достаточной точностью метеорологическими факторами. Для слаболетучих соединений, растворимых в воде, массоперенос определяется движением с поверхностным водостоком, перемещением по почвенному профилю с восходящими или нисходящими потоками воды, а также течением реки или перемешиванием, т.е. определяется гидродинамическими факторами. Нелетучие и водонерастворимые соединения могут долго находиться в почве и либо смываются поверхностным стоком в водоемы, либо постепенно проникают в глубинные слои почвы и в грунтовые воды.

Несмотря на сложность учета многообразных факторов, связанных с метеорологическими, гидрогеологическими и гидродинамическими процессами, в настоящее время успешно разрабатываются прогностические физико-математические модели, удовлетворительно описывающие результаты как модельных опытов, так и натуральных измерений.

Эти модели опираются на гипотезу о возможности прогнозирования концентраций веществ в объектах окружающей среды, при определенных физико-химических и кинетических параметрах.

§ 2.3. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОБЪЕКТАХ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Для анализа содержания загрязняющих веществ в природных объектах применяют все существующие физико-химические методы,

включая космические средства наблюдения. Тенденция развития информационной системы наблюдений такова, чтобы максимально автоматизировать процессы измерения, обработки и хранения данных по загрязнению среды наиболее опасными загрязнителями. Пока такой автоматизированной системы нет, большинство анализов делается вручную с применением различных физико-химических и аналитических методик. Мало того, что эти методы зачастую трудоемки и точность анализов недостаточно высока, но и проводятся эти анализы дискретно. В зависимости от сложности анализа время между последовательными измерениями может исчисляться неделями или даже месяцами. За это время значение измеряемого параметра может измениться настолько, что ценность результатов анализа падает. Зачастую измерения проводятся не непосредственно на природном объекте, а в лаборатории и возникают проблемы консервирования, хранения и транспортировки проб. Все это приводит к громоздкости, трудоемкости, малой информативности и, как следствие, низкой эффективности существующей службы наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды.

Общая схема контроля включает этапы: 1) отбор пробы; 2) обработка пробы с целью консервации измеряемого параметра и ее транспортировка; 3) хранение и подготовка пробы к анализу; 4) измерение контролируемого параметра; 5) обработка и хранение результатов.

Пробоотбор зачастую предопределяет результаты анализа, так как возможно загрязнение пробы в процессе ее отбора, особенно когда речь идет об измерении ничтожно малых количеств загрязняющего вещества. Здесь важен и выбор места и средства отбора, и чистота пробоотборников и тары для хранения пробы.

В изолированной от природной среды пробе начиная с момента ее взятия осуществляются процессы "релаксации" по параметрам экосистемы, значения которых определяются кинетическими факторами. Одни из параметров меняются быстро, другие сохраняются достаточно долго. Поэтому необходимо иметь представление о кинетике изменения измеряемого параметра в данной пробе. Очевидно, чем меньше время от момента взятия пробы до ее консервации (или анализа), тем лучше. И все же лучше в параллельно отобранные пробы добавить эталон контролируемого загрязняющего вещества и консервировать эти контрольные пробы через разные временные интервалы. При измерении "эталонных" образцов одновременно можно получить и калибровочные графики. Такой метод "внутреннего стандарта" желательно использовать и для оценки других факторов, которые могут влиять на результаты анализа (хранение, транспортировка, методика подготовки пробы к анализу и т.д.).

Подготовка пробы к анализу может включать в себя либо концентрирование измеряемого ингредиента, либо его химическую модификацию с целью проявления аналитически наиболее выгодных свойств. Концентрирование достигается двумя путями: либо методами сорбции анализируемого компонента (на твердом сорбенте или при экстракции растворителем), либо методами уменьшения объема пробы, содержащей компонент, например путем вымораживания, соосаждения или выпаривания. Конечно, любая такая процедура чревата появлением различного рода артефактов, поэтому "внутренний стандарт" необходим.

Но вот проба подготовлена к анализу. Коротко охарактеризуем физико-химические методы анализа при осуществлении мониторинга в настоящее время и в перспективе.

Методы анализа можно подразделить на спектральные, электрохимические, хроматографические.

2.3.1. Спектральные методы анализа

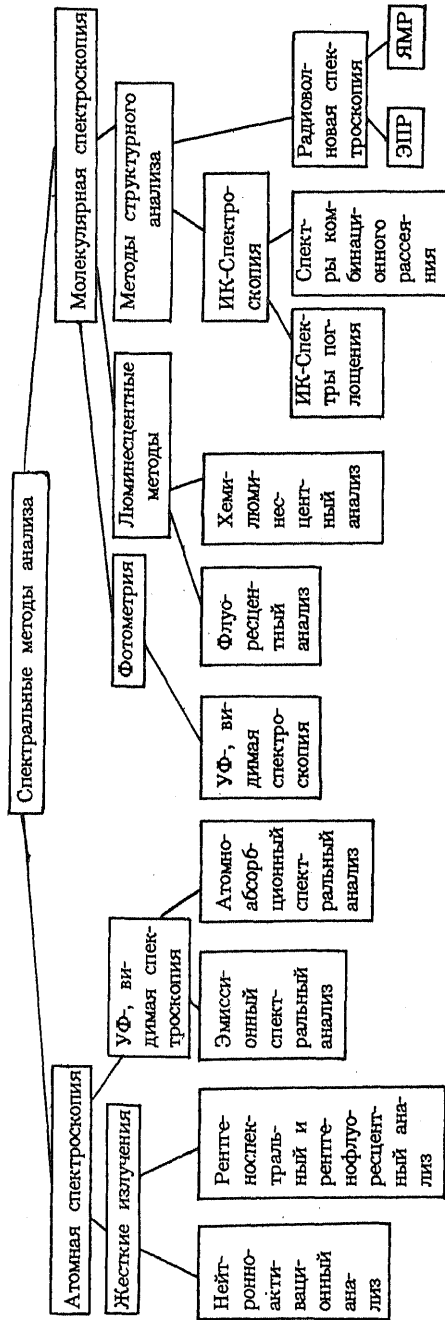
Спектроскопические методы представляют наиболее широкую группу, поскольку охватывают огромный диапазон длин волн электромагнитных излучений. Методы анализа могут быть основаны как на поглощении излучения анализируемым веществом, так и на регистрации его излучения.

Основные методы, которые применяются в той или иной мере или могли бы применяться для оценки загрязнения объектов природной среды, представлены на схеме 1.

На базе наиболее жестких излучений основаны методы нейтронно-активационного анализа, γ -резонансной спектроскопии, рентгеноспектрального и рентгенофлуоресцентного анализа.

Наиболее полную картину по валовому содержанию различных химических элементов (без указаний химической структуры) дает метод нейтронно-активационного анализа, основанный на облучении анализируемого образца потоком нейтронов. В результате взаимодействия с веществом появляются ядерные изотопы, анализируя которые можно идентифицировать практически все элементы Периодической системы. Метод этот крайне дорогой, нуждается в ядерном реакторе как источнике нейтронов, в сложной компьютерной технике. Тем не менее такие установки существуют и используются для проведения массовых анализов, главным образом на содержание тяжелых металлов в твердых образцах и биологических объектах. Так, метод нейтронно-активационного анализа был использован для выявления источников загрязнения Арктики твердыми аэро-

С х е м а 1. Наиболее применяемые спектроскопические методы анализа объектов окружающей среды



зольными частицами, содержащими тяжелые металлы. Каждый источник таких частиц имеет свои "отпечатки пальцев" — характерное соотношение различных элементов. Отбирая пробы загрязнений в Арктическом бассейне (в снеге) и имея "отпечатки пальцев" потенциальных источников загрязнения в различных регионах северного полушария Земли, американские исследователи объявили, что загрязнение Арктики происходит, главным образом от Норильского горно-обогатительного комбината.

Другой пример применения метода нейтронно-активационного анализа для оценки загрязнений связан с исследованием содержания тяжелых металлов в волосах жителей различных регионов Средней Азии. Оказалось, что волосы накапливают металлы и тем самым служат индикатором уровня загрязнения окружающей воздушной среды токсичными металлами.

Широкое применение для анализа тяжелых металлов и других элементов находят эмиссионный спектральный и атомно-абсорбционный анализ.

Эмиссионный спектральный анализ основан на регистрации спектра испускания света веществом, находящимся в состоянии плазмы (атомного "пара"). Плазма состоит из свободных электронов, атомов, ионов, радикалов и молекул в основном и различных возбужденных энергетических состояниях. Степень ионизации элемента в плазме зависит от температуры плазмы и от величины его потенциала ионизации. (Потенциал ионизации — энергия, необходимая для отрыва одного электрона от атома или иона.) По первому потенциалу ионизации элемента можно оценить оптимальную температуру плазмы, при которой ионизация еще не существенна, а резонансные спектральные линии имеют максимальную интенсивность. Излучение плазмы разлагается в спектрометре на линии спектра, по которым идентифицируют анализируемые элементы. Сложность спектра зависит от числа валентных электронов в элементе, от строения электронных оболочек и от температуры плазмы. Так, в спектрах *d*- и *f*-элементов наблюдается более 10 000 линий.

При использовании легкоионизируемых элементов (щелочных и щелочно-земельных металлов) используют низкотемпературные пламена, для среднеионизируемых — дуговой разряд. Самую высокую температуру дает пламя в смеси ацетилен — N_2O ($3200^\circ C$), обычная газовая горелка дает $1800^\circ C$.

Атомно-абсорбционный метод по технике эксперимента и аппаратному оформлению близок к эмиссионно-спектральному с той разницей, что здесь кванты поглощаются, а не испускаются. Свет проходит через плазму, поглощаясь в соответствии с

законом Ламберта — Бэра. Анализируемое вещество переводят в раствор, который затем распыляют в плазму. Методом атомно-абсорбционного анализа определяют до 70 различных элементов.

Химические формы загрязняющих веществ определяют спектральными методами, основанными на поглощении или испускании ультрафиолетового, видимого или инфракрасного света. Эта группа методов молекулярной спектроскопии наиболее разработана и часто используется. Следует выделить методы фотометрии и люминесценции.

Фотометрическим методом измеряют поглощение видимого света (400—800 нм) анализируемым веществом. Кроме того, для многих органических и неорганических соединений возможно получение интенсивно-окрашенных производных.

В последние годы большое развитие получили спектральные методы, основанные на применении лазерной оптики. Особенно эффективно применение лазеров для анализа загрязнений атмосферы. Созданы лазерные кюветы с длиной оптического пути, исчисляемой сотнями метров и даже километрами. Благодаря возможности подобрать лазер с оптимальной для данного загрязняющего вещества длиной волны чувствительность методов лазерной спектроскопии очень высока.

На базе лазерной оптики созданы различные газовые анализаторы, которые позволяют определять свыше 30 газовых загрязнений атмосферы с чувствительностью 10^{-9} — 10^{-8} атм.

Люминесцентные методы позволяют проводить высокочувствительный анализ различных объектов окружающей среды, включая дистанционный контроль. В основном используются флуоресцентные и хемилюминесцентные методы анализа.

Флуоресцентный метод основан на электронном возбуждении молекул при поглощении УФ-света и последующем испускании квантов света (через 10^{-8} — 10^{-9} с). Квантовый выход флуоресценции определяется как отношение числа излученных квантов к числу поглощенных. Чем больше квантовый выход, тем интенсивней флуоресценция.

Обычно флуоресцентными свойствами обладают органические соединения с сопряженными связями, а также соединения редкоземельных элементов и уранового ряда. Во избежание так называемого концентрационного тушения (самопоглощение испускаемых квантов) концентрация поглощающего свет компонента в растворе не должна превышать 10^{-4} М.

Флуоресцентный метод используют при анализе сточных вод. Без предварительной подготовки пробы и без выделения индивидуальных органических соединений он позволяет определить суммарное количество органических веществ в воде по величине интегральной флуо-

ресценции в области 390—560 нм или по отдельным полосам. Так, интенсивность флуоресценции на длине волны 490 нм позволяет оценивать концентрацию карбонилсодержащих соединений.

Флуоресцентный метод используют также при определении содержания нефтепродуктов в морской среде. Нефтепродукты характеризуются широкой полосой испускания в области 460—480 нм. Предел обнаружения нефтепродуктов этим методом 10⁻⁶%.

На базе флуоресцентных методов в сочетании с лазерной оптикой разработаны приборы для дистанционного контроля состояния среды и содержания в ней отдельных загрязняющих веществ (методы дистанционной лазерной спектроскопии). Эти методы используются, в частности, в космическом мониторинге.

Космический мониторинг (наблюдение со спутников при помощи оптической аппаратуры) позволяет выявлять зоны активного воздействия на окружающую среду, включая загрязнение атмосферы и воздействие на растительный покров. Анализ космической информации открывает широкие возможности для изучения различных неоднородностей водных объектов, позволяет осуществлять непрерывные наблюдения за состоянием и режимом наземных экосистем, исследовать распределение антропогенных загрязнений от различных источников (факалы труб ТЭЦ, загрязнение снежного покрова, зоны поражения растительности и т.д.).

Установка на спутниках лазерной и другой спектральной аппаратуры для дистанционного зондирования атмосферы дает возможность выявить не только границы зон загрязнения, но и состав, и концентрацию атмосферных примесей.

Находят все более широкое применение лидары — импульсные электроионизационные лазеры ($\lambda = 10,6$ мкм, импульс 1 мкс, 500 Дж). Источник света в лидаре устанавливается в центре параболического зеркала (антенны), фокусирующего отраженный свет вспышки в заданной точке пространства. В этой точке возникает искра и свет от искры улавливается той же антенной, при этом анализируется спектр паров атомов и ионов аэрозольного вещества.

Х е м и л ю м и н е с ц е н т н ы е м е т о д ы анализа отличаются высокой чувствительностью и обычно представляют собой разновидность каталитических методов анализа, когда продукт реакции обладает хемилюминесцентными свойствами. Например, определение содержания H_2O_2 в воде можно проводить по хемилюминесценции люминола. В щелочной среде эта реакция катализируется феррицианидом, гемином, солями кобальта. Учет фонового свечения проводят при анализе проб воды, предварительно обработанных каталазой, а также проб с "внутренним стандартом" (малыми добавками H_2O_2).

В сочетании с каталитическими методами могут использоваться также флуоресцентные и фотометрические методы.

Рассмотренные спектральные методы применяют в основном при анализе микроколичеств загрязняющих веществ в объектах окружающей среды. Имеется также большая группа спектральных методов, используемых для интенсификации и изучения структуры молекул. Это важно, если речь идет об изучении продуктов трансформации загрязняющих веществ, выделений биоты, об идентификации и расшифровке структуры токсинов и т.д.

Одним из наиболее распространенных методов изучения структуры органических соединений служит метод ИК-спектроскопии. ИК-спектры дают богатый набор полос поглощения, отвечающих колебаниям различных функциональных групп в области частот $5000\text{--}200\text{ см}^{-1}$ (2–50 мкм). Большинство функциональных групп поглощают свет в ИК-области в диапазоне $3700\text{--}600\text{ см}^{-1}$. Характер спектра в этом интервале частот существенно меняется даже при небольших изменениях в структуре соединения. Поскольку колебаний в сложной молекуле множество: валентные (симметричные и антисимметричные) и деформационные (веерные, крутильные, ножничковые, маятниковые), ИК-спектр дает "отпечаток пальцев" индивидуального соединения.

По ИК-спектру можно установить строение неизвестного соединения, содержание в нем тех или иных групп атомов. Решение структурно-химических задач основано на существовании характеристических частот колебаний отдельных группировок атомов, которые в сравнительно малой степени меняются за счет влияния соседних атомов и связей.

ИК-спектры можно получить для любого агрегатного состояния: жидкого, твердого, газообразного. В качестве растворителя можно использовать любой прозрачный в области ИК-частот (CCl_4 , хлороформ, сероуглерод). Спектры в твердом состоянии получают обычно в таблетках с галоидной солью щелочного металла, например KBr).

Частоты колебаний молекул можно определить также с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР). Суть метода КР заключается в том, что если свет от монохроматического источника (ртутная лампа, лазер) рассеивается молекулами вещества, то в спектре рассеянного света можно обнаружить наряду с частотой падающего света ν_0 (рэлеевское рассеяние) и измененные, комбинационные частоты, так называемые спутники — стоксово ($\nu_0 - \nu_{\text{кол}}$) и антистоксово ($\nu_0 + \nu_{\text{кол}}$) рассеяние.

На основе анализа спектров ИК и КР может быть получен почти полный набор колебательных частот. С применением компьютерной

техники эти методы могут найти более широкое применение для "паспортизации" различных загрязняющих веществ по их колебательным спектрам.

Информация о тонкой структуре органических молекул может быть получена методами радиоволновой спектроскопии — ЭПР и ЯМР.

Явления электронного парамагнитного и ядерного магнитного резонанса заключаются в индуцировании электронных и ядерных переходов из нижнего энергетического состояния в верхнее, что достигается с помощью дополнительного переменного поля, расположенного перпендикулярно постоянному магнитному полю.

Метод ЭПР широко используется для анализа строения и свойств свободных радикалов и комплексов ионов переходных металлов. В частности, методом ЭПР можно анализировать почвенные экосистемы, поскольку гумусовые вещества почвы содержат стабилизированные свободные радикалы и парамагнитные ионы металлов. Методом ЭПР также удобно изучать природные окислительно-восстановительные процессы с участием ионов меди и марганца.

Для анализа органических веществ наиболее полную информацию о структуре, в том числе и пространственной, дает метод ЯМР. В основном он применяется при анализе ядер с ядерным спином $1/2$ (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F , ^{31}P). Основным параметром ЯМР является химический сдвиг, характеризующий экранирующую способность электронной оболочки атома (по отношению к внешнему магнитному полю). Величина химического сдвига (выражаемого в относительных единицах — миллионных долях от приложенного поля) зависит от химического (электронного) окружения ядра. Техника ЯМР сейчас шагнула настолько далеко вперед, что в недалеком будущем на смену рентгеновским аппаратам придут безопасные ЯМР-томографы, позволяющие получать объемное изображение органической материи.

2.3.2. Электрохимические методы анализа

Эти методы основаны на использовании электрохимических процессов, протекающих в электролитической ячейке, состоящей из контактирующих между собой электродов и электролитов. На границе раздела фаз может происходить электродная реакция между компонентами этих фаз. В результате электрический заряд переходит из одной фазы в другую и на межфазной границе возникает электрический потенциал. В отсутствие тока устанавливается равновесное значение потенциала. Если через ячейку проходит ток, то на межфазной границе равно-

весие не достигается и в результате электродного процесса электроны из электрода (катода) переходят в раствор.

В состав электролитической ячейки входят два или три электрода: индикаторный, действующий как датчик, реагирующий на состав раствора или другой фактор воздействия, либо рабочий электрод, если под действием тока в электролитической ячейке происходит значительное изменение состава раствора, электрод сравнения и иногда вспомогательный электрод. Электрод сравнения служит для создания измерительной цепи и поддержания постоянного значения потенциала индикаторного (рабочего) электрода. Вспомогательный электрод включают вместе с рабочим электродом в цепь, через которую проходит электрический ток.

Электрохимические методы анализа основаны на использовании зависимости электрических параметров ячейки от концентрации, природы и структуры веществ, участвующих в электродной реакции или в электрохимическом переносе заряда между электродами. Аналитическими сигналами служат такие электрические параметры, как сила тока, напряжение, сопротивление.

Известны две разновидности электрохимических методов (схема 2): без протекания электродной реакции (кондуктометрия) и основанные на электродных реакциях — в отсутствие тока (потенциметрия) или под током (вольтамперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

С х е м а 2. Наиболее применимые электрохимические методы анализа объектов окружающей среды



Кондуктометрические методы основаны на взаимосвязи между проводимостью раствора и концентрацией ионов в растворе. Электролитическая проводимость раствора возникает в ре-

зультате диссоциации растворенного вещества и миграции ионов под действием тока от внешнего источника напряжения. Электрическая проводимость раствора определяется числом, подвижностью мигрирующих ионов, количеством переносимых ими зарядов и зависит от температуры и природы растворителя. Электрическая проводимость раствора и является измеряемым аналитическим сигналом.

Прямые кондуктометрические измерения используют для оценки чистоты воды, определения общего солевого состава морских и минерализованных вод.

Часто используют кондуктометрическое титрование, основанное на химической реакции, в результате которой происходит резкое изменение электрической проводимости раствора. Этот метод обладает рядом достоинств, хотя чувствительность его невысока (10^{-4} М): он позволяет осуществить дифференцированное титрование смесей нескольких кислот или оснований, титрование мутных и окрашенных растворов, а также титрование, сопровождающееся образованием гидролизующихся солей.

Наиболее широкое применение находят потенциометрические методы.

В потенциометрии используют два класса индикаторных электродов: электронно-обменные, на межфазных границах которых протекают реакции с участием электронов; ион-селективные, на межфазных границах которых протекают реакции с участием ионов (мембранные или ионообменные).

В основе потенциометрических методов лежит уравнение Нернста

$$E = \text{const} + (0,59/n) \lg a,$$

где E — потенциал электролитической ячейки; n — число переносимых электронов; a — параметр, зависящий от концентраций участников электродных реакций. В случае окислительно-восстановительных реакций параметр a определяется отношением концентраций окислителей и восстановителей. В качестве индикаторных электродов при этом обычно используют инертные металлы, такие, как платина или золото.

Главное удобство потенциометрических методов — быстрота и простота анализа, возможность автоматизации процесса измерения, проведения его в непрерывном режиме, а также возможность измерений непосредственно на природных объектах. Недостатком этих методов является пока еще сравнительно низкая чувствительность (10^{-7} М), однако сейчас получены обнадеживающие результаты по повышению чувствительности на 2–3 порядка за счет применения различных модификаций электродов (сенсоров).

Электрохимические сенсоры находят все большее применение. Разработано целое семейство датчиков, измеряющих содержание в воздухе различных газов по их влиянию на электрическое сопротивление специфического сорбента.

Вольтамперометрические методы анализа основаны на использовании явления поляризации микроэлектрода, получении и интерпретации вольт-амперных кривых, отражающих зависимость силы тока от приложенного напряжения.

Существует несколько десятков разновидностей вольтамперометрии.

Если в качестве рабочего электрода выбран электрод с постоянно обновляющейся поверхностью (ртутный капельный), то метод анализа называется полярографическим.

Регистрируемая вольт-амперная кривая (полярограмма) отражает электрохимический процесс, происходящий только на одном электроде. Метод используют для определения органических и неорганических соединений различного состава. Чувствительность метода в варианте инверсионной вольтамперометрии достигает 10^{-9} М.

Амперометрическое титрование представляет собой полярографический метод индикации точки эквивалентности при титровании: регистрируется изменение тока при потенциале, соответствующем предельному диффузионному току (на вольт-амперной кривой) одного из участников химической реакции. По зависимости ток — объем титранта находят точку эквивалентности.

Аналитические возможности метода амперометрического титрования широки — почти все элементы и большое число органических соединений. Достоинство метода — избирательность, так как можно подобрать потенциал, при котором в электрохимической реакции участвует только одно вещество из многокомпонентной смеси. Нижний предел чувствительности метода 10^{-6} М.

Кулонометрические методы основаны на измерении количества электричества, затрачиваемого на электрохимическую реакцию. Последняя приводит к количественному окислению или восстановлению определяемого вещества или к получению промежуточного реагента, который стехиометрически реагирует с определяемым веществом. Существует несколько разновидностей кулонометрических методов. В их основе лежит закон Фарадея, устанавливающий связь между количеством вещества, выделившегося на электроде, и количеством израсходованного при этом электричества.

Кулонометрический анализ может быть выполнен при постоянном токе или потенциале. Он обладает рядом существенных достоинств: надежное определение как малых, так и больших количеств вещества с высокой точностью и воспроизводимостью, отсутствие необходимости в

стандартах, возможность использования малоустойчивых реагентов, быстрота, селективность, возможность автоматизации измерительного процесса.

2.3.3. Хроматографические методы анализа

Хроматографические методы обладают наибольшим спектром возможностей для контроля загрязнения различных объектов окружающей среды.

Хроматографические методы основаны на сорбционных процессах — поглощении газов, паров или растворенных веществ твердым или жидким сорбентом. Сорбцию можно осуществить двояко: в статических (вплоть до установления равновесия) и динамических условиях. Динамическая сорбция представляет собой процесс, в котором происходит направленное перемещение подвижной фазы относительно неподвижной. Сущность всех хроматографических методов состоит в том, что разделяемые вещества вместе с подвижной фазой перемещаются через слой неподвижного сорбента с разной скоростью вследствие различной сорбируемости. Иными словами, хроматография — это динамический сорбционный процесс разделения смесей, основанный на распределении вещества между двумя фазами, одна из которых подвижна, а другая — неподвижна, и связанный с многократным повторением актов сорбции — десорбции.

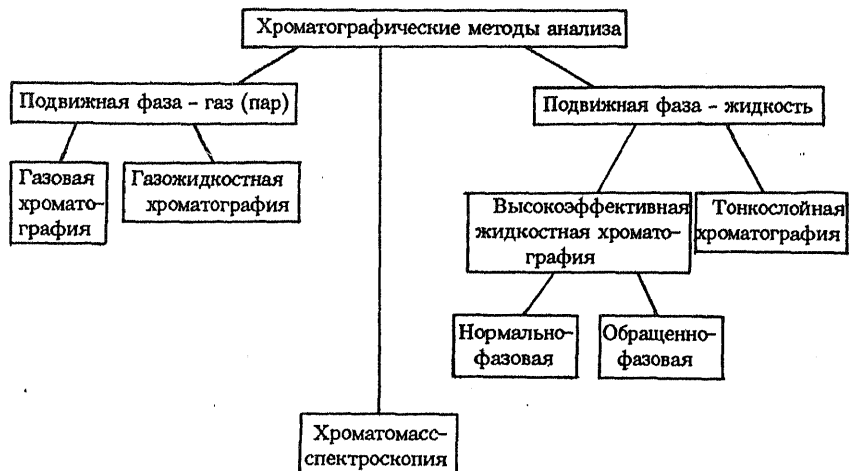
Скорость перемещения зоны данного вещества обратно пропорциональна значению константы распределения вещества между подвижной и неподвижной фазами. Коэффициент распределения зависит от природы определяемого вещества, природы подвижной и неподвижной фаз, температуры, pH, концентрации и ионной силы раствора. Сорбционная способность неподвижной фазы по отношению к разделяемым веществам характеризуется временем удерживания — расстояние на хроматограмме от момента поступления вещества в слой сорбента до момента появления на выходе из него в максимальной концентрации в подвижной фазе.

Хроматографические методы анализа индивидуальных загрязняющих веществ могут применяться в нескольких вариантах (схема 3).

Наиболее часто в анализе объектов окружающей среды используется газожидкостная и высокоэффективная жидкостная хроматография.

В газожидкостной хроматографии подвижной фазой является газ или пар, а неподвижной служит слой жидкости, нанесенный на инертный твердый носитель. Метод позволяет анализировать смеси газов, низко- и высококипящих органических и неорганических смесей. Важным параметром при этом служит скорость потока газа-носителя.

С х е м а 3. Хроматографические методы анализа загрязняющих веществ



Температурный режим хроматографирования в газожидкостной хроматографии обусловлен температурами испарителя, термостата колонок и термостата детектора. Обычно температура испарителя устанавливается на 20–30°С выше температуры кипения самого высококипящего вещества в смеси для обеспечения мгновенного испарения всех компонентов смеси. Важно, чтобы анализируемые компоненты при этой температуре не разрушались. Температура термостата детектора должна быть выше температуры кипения самого высококипящего вещества в смеси во избежание конденсации веществ в камерах детектора.

Если определяемые вещества имеют широкий интервал температур кипения, то в термостате колонки устанавливают температурный градиент (нагрев с заданной скоростью).

Колонки в газожидкостной хроматографии применяют разные по форме, по длине (1–10 м), по диаметру (3–5 мм).

В практике газожидкостной хроматографии наиболее часто используют детектор, основанный на теплопроводности газа, пламенно-ионизационный и по электронному захвату.

Принцип работы детектора по теплопроводности (катарометра) основан на изменении электрического сопротивления проводника в зависимости от теплопроводности окружающей среды. Изменение состава газа приводит к изменению теплопроводности, появлению сигнала.

В пламенно-ионизационном детекторе горение происходит между двумя электродами. Под воздействием пламени в газе образуются ион-

радикалы и свободные электроны. При попадании в пламя анализируемого вещества скорость образования ионов сильно возрастает, регистрируется увеличение тока.

Селективные детекторы, например детектор по захвату электронов, применяются для обнаружения соединений, содержащих атомы, сродство которых к электрону выше, чем у газа-носителя (например, галогены). Кроме детектора по захвату применяется термоионный детектор, обладающий высокой чувствительностью при анализе фосфорорганических соединений.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ) с использованием высокого давления начала широко применяться в начале 70-х годов. Высокое давление (до 400 атм) создает регулируемый поток элюента через колонку. В этот поток с применением специальных инжекторов вводится проба анализируемой смеси. В тех случаях, когда времена удерживания компонентов смеси сильно различаются, рекомендуется осуществление градиентного элюирования — аналог программирования температуры в газовой хроматографии. Градиент создается изменением полярности элюента за счет вариации соотношений его полярной и неполярной составляющих.

В зависимости от полярности подвижной и неподвижной фаз используются два варианта ВЭЖХ: нормально-фазовый и обращенно-фазовый.

В первом случае используют полярный адсорбент (силикагель), элюент — неполярный (гексан), разделяемые вещества при этом полярные. В обращенно-фазовом варианте адсорбент неполярный — силикагель с привитыми на его поверхности неполярными алкильными цепями C_6-C_{18} , элюент — полярный (спирт, ацетонитрил, вода и их смеси), разделяемые вещества — любые.

Детекторами в ВЭЖХ служат обычно спектральные датчики — фотометрические, флуоресцентные — либо электрохимические — потенциометрические, амперометрические, по электропроводности.

С применением различных колонок и элюентов спектр анализируемых методом ВЭЖХ веществ необычайно широк. Основной недостаток метода — для надежного соотнесения наблюдаемого в анализируемой смеси хроматографического пика к тому или иному веществу необходимо иметь эталон этого вещества.

Для анализа смесей неизвестного состава применяют хроматомасс-спектрометры — газовые или жидкостные хроматографы с масс-спектрометрическим датчиком. Здесь эффективно сочетаются возможности техники хроматографического разделения и масс-спектрометрической идентификации веществ. Масс-спектрометр при этом работает в

режиме обнаружения одного или нескольких ионов, фрагментов молекул.

В масс-спектрометре из анализируемого вещества формируют молекулярный пучок, который подвергают воздействию потока электронов. Под действием электронов вещество разлагается на множество несущих заряд осколков, после чего они попадают в ускоритель и далее разделяются в магнитном поле в соответствии с соотношением m/e . Каждое вещество имеет свой специфический набор пиков на спектрограмме. "Библиотеки" современных хроматомасс-спектрометров насчитывают 60–80 тыс. соединений. При введении в прибор анализируемой пробы компьютер соотносит пики на хроматограмме к одному из веществ, хранящихся в "библиотеке".

Хроматомасс-спектрометрический метод позволяет осуществлять как качественное, так и количественное определение различных соединений, присутствующих в анализируемой пробе, определять индивидуальные вещества и отдельные классы веществ.

Методы физико-химического анализа позволяют не только определять химический состав объектов окружающей среды, констатировать уровень их загрязнения, но и получать кинетические параметры, описывающие динамику природных процессов. И все же, сколь бы широк ни был набор измеряемых параметров, для детального описания экосистемы любой набор будет недостаточен. Поэтому большое внимание следует уделять разработке методов моделирования, основанных на ограниченном наборе параметров, позволяющих получить наиболее адекватную функциональную модель рассматриваемых природных экосистем. Построение функциональных моделей необходимо проводить с учетом химико-биологических процессов, протекающих в природных экосистемах, и влияния на них различного рода антропогенных воздействий и природных факторов.

Мониторинг призван обеспечить получение параметров, необходимых для описания текущего и прогноза будущего состояний биосферы в целом и отдельных ее элементов. Такой прогноз будет достоверным лишь в том случае, если в соответствующей физико-математической модели будут учтены результаты исследований природных процессов в их динамическом аспекте, а также результаты изучения распространения и превращений загрязняющих веществ в окружающей среде и их влияния на живую и неживую природу.

ЛИТЕРАТУРА

Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. и др. Кислотные дожди. — Л.: Гидрометеоздат, 1983. — 206 с.

Израэль Ю.А., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. и др. Мониторинг трансграничного переноса загрязняющих воздух веществ. — Л.: Гидрометеоздат, 1987. — 303 с.

Карякин А.В., Грибовская И.Ф. Методы оптической спектроскопии и люминесценции в анализе природных и сточных вод. — М.: Химия, 1987. — 304 с.

Лурье Ю.Ю. Аналитическая химия промышленных сточных вод. — М.: Химия, 1984. — 448 с.

Прогнозирование поведения пестицидов в окружающей среде (Труды советско-американского симпозиума, г. Ереван, 1981 г.) — Л.: Гидрометеоздат, 1984.

Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши/Под ред. А.Д. Семенова. — Л.: Гидрометеоздат, 1977. — 341 с.

Тинсли И. Поведение химических загрязнителей в окружающей среде. — М.: Мир, 1982. — 280 с.

Унифицированные методы анализа вод/Под ред. Ю.Ю.Лурье. — М.: Химия, 1973. — 376 с.

ГЛАВА 3

КРУГОВОРОТ ВЕЩЕСТВ В БИОСФЕРЕ

Устойчивость биосферы к воздействию внешних возмущающих факторов, к которым относится и человеческая деятельность, обусловлена существованием множества циклических процессов обмена химическими элементами между различными компонентами биосферы. Круговорот биогенных элементов в биосфере — углерода, кислорода, азота, серы и др. — представляет собой переход их из минеральной формы в живую материю и обратно за счет множества химических и биохимических превращений. Характерное время биологического оборота запасов питательных веществ в окружающей среде оценивается в 10 лет.

§ 3.1. КРУГОВОРОТ КИСЛОРОДА, ФОТОСИНТЕЗ

В настоящее время в атмосфере содержится $1,2 \cdot 10^{15}$ т O_2 . В результате фотосинтеза ежегодно образуется $2,3 \cdot 10^{11}$ т сухого органического вещества и $2,5 \cdot 10^{11}$ т O_2 . Почти все это количество кислорода используется в процессах дыхания и ферментации органического вещества гетеротрофными, нефотосинтезирующими организмами, главным образом бактериями. При этом в атмосферу возвращается углекислый газ, использованный растениями при фотосинтезе.

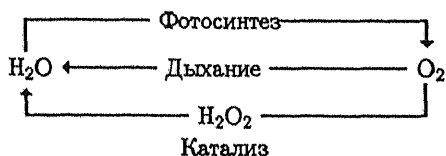
Количество кислорода, не израсходованного гетеротрофными организмами, определяется массой органического вещества, поступающего в осадочные породы и выпадающего из глобального круговорота соединений углерода. Скорость накопления органического углерода в осадках оценивается величиной $(1,4-3,0) \cdot 10^7$ т/год, что соответствует $(5-8) \cdot 10^7$ т O_2 , т.е. 0,4% фотосинтетического кислорода. Общие же запасы ископаемого углерода оцениваются в $1,25 \cdot 10^{16}$ т (см. § 1.2).

Другой источник кислорода в атмосфере — процесс фотодиссоциации молекул воды — имеет пренебрежимо малое влияние на его общий баланс. Считается, что в ходе этой фотодиссоциации образуется $\sim 2 \cdot 10^6$ т кислорода в год. Таким образом, образование и потребление кислорода происходит практически в замкнутом цикле фотосинтеза и микробиологической деструкции органического вещества в биосфере.

Фактически состав атмосферы находится под контролем биоты — живого вещества планеты.

Биомасса живых организмов на Земле оценивается величиной $2 \cdot 10^{12}$ т в расчете на сухой вес, причем более 90% ее приходится на долю фотосинтезирующих организмов, из которых 82% сосредоточено в лесах. Второй по величине резервуар живого вещества составляют почвенные микроорганизмы — бактерии, грибы, микроводоросли. Продукция их ненамного уступает продукции высших растений. Животное население планеты гораздо более разнообразно, чем растительное. Общая же биомасса животных составляет около $2 \cdot 10^9$ т, т.е. всего около 0,1% биомассы высших растений. Соответственно вклад животных в биологический круговорот веществ пренебрежительно мал по сравнению с вкладом микроорганизмов и автотрофных растений.

В основе процессов жизнедеятельности лежит трансформация энергии солнечного излучения в энергию химических связей при фотосинтезе и в случае аэробных организмов — медленное "сжигание" органических веществ при окислении их кислородом воздуха в процессах дыхания. Цикл кислорода можно представить простой схемой:



В биологическом круговороте кислорода, воды и углерода основная роль принадлежит фотохимическим процессам.

Особого успеха в осуществлении фотосинтеза достигли наземные растения. Не случайно для многих древних религий характерно поклонение дереву. Деревья играют планетарную роль в биохимическом круговороте воды. Вода, всасываемая корнями, поднимается по капиллярам ствола и ветвей дерева к листьям, в которых содержатся так называемые хлоропласты, где и протекает фотосинтез.

Хлоропласты — это специальные органеллы клетки. Типичная растительная клетка содержит 50—200 хлоропластов, каждый длиной около 1 мкм. Хлоропласты имеют систему внутренних мембран, так называемых ламелл, в которых локализованы фотосинтетические пигменты. Ламеллы образуют многослойные структуры, упакованные в пачки — граны.

Фотосинтезу в листьях сопутствует испарение воды с их поверхности (это явление называется транспирацией), осуществляемое через своеобразные "щели" (устьица, ширина которых меняется от 0 в зак-

рытом состоянии до 10 мкм в полностью раскрытом). На 1 мм² поверхности листа может находиться несколько сотен таких устьиц — до 1% площади листа при их полном раскрытии. Вследствие транспирации листья не перегреваются на прямом солнечном свете. Например, береза за день испаряет в среднем 400 л воды.

Образование органического вещества из неорганической материи представляет собой первичную продукцию фотосинтеза. Ежегодно в процесс фотосинтеза на нашей планете вовлекается 38 км³ воды. Механизм фотосинтеза до конца еще не ясен.

Исследование фотосинтеза было фактически начато еще в 1650 г., когда естествоиспытатель Ван Гельмонт вырастил ивовое дерево из 5-фунтового саженца, посаженного в 200 фунтов почвы. Через 5 лет дерево весило 570 фунтов, а земля — 199 фунтов. Ван Гельмонт предположил, что увеличение веса дерева произошло за счет воды, которую он добавлял в почву.

Столетие спустя было обнаружено, что зеленые листья, помещенные в воду, под действием Солнца выделяют пузырьки газа, а Джозеф Пристли в 1771 г. доказал, что выделяемый зелеными растениями в дневное время газ не что иное, как O₂.

Несколько позже было показано, что для выделения O₂ растениям необходимы зеленые листья и свет. В 1782 г. Сенебье показал, что растениям для выделения O₂ необходим углекислый газ, и это открытие привело к выводу, что CO₂ является источником всех органических веществ в растениях.

К середине прошлого столетия ученые пришли к выводу, что энергия, поступающая в виде солнечного света, запасается в форме химической энергии. И лишь в 20-е годы нашего столетия микробиолог Ван Ниль положил начало формированию современных представлений о фотохимических превращениях при фотосинтезе.

В природе обнаружены два основных типа фотосинтетических организмов.

Первый — фотосинтезирующие бактерии (пурпурные и зеленые), которые восстанавливают CO₂ до углеводов, но не способны окислять воду до O₂. В качестве доноров они используют не H₂O, а органические и серные соединения (уксусная и пировиноградная кислоты, H₂, тиосульфаты) и запасают относительно мало энергии. Многие фотосинтезирующие бактерии способны к фотоассимиляции N₂.

Второй — зеленые растения и водоросли (красные, зеленые, сине-зеленые и др.), которые наряду с восстановлением CO₂ окисляют воду до O₂. Ключевым процессом запасания солнечной энергии в виде химической является как раз окисление воды до O₂.

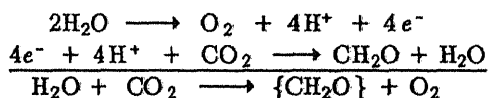
Известны три молекулы (H₂O, CO₂, N₂), способные к образованию в

фотосинтетических процессах химических соединений, богатых свободной энергией. Ниже приведены фотосинтетические реакции с участием этих молекул с указанием количества запасаемой свободной энергии в расчете на перенесенный под действием света электрон:

	$\Delta G, \text{В}$
$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{2e} \text{H}_2 + 1/2 \text{O}_2$ - разложение воды	1,23
$\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{6e} \text{CH}_3\text{OH} + 3/2 \text{O}_2$ - восстановление CO_2	1,21
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{8e} \text{CH}_4 + 2\text{O}_2$ - восстановление CO_2	1,06
$\text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{3e} 2\text{NH}_3 + 3/2 \text{O}_2$ - восстановление N_2	1,17
$\text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{4e} \text{N}_2\text{H}_4 + \text{O}_2$ - \rightarrow	1,10
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{4e} 1/6 \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2$ - реакция фотосинтеза	1,25

Окисление воды является наиболее фундаментальной реакцией. В каждой фотосинтетической реакции вода участвует как восстановительный агент — донор H.

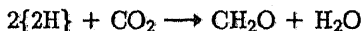
Для образования одной молекулы O_2 из двух молекул H_2O необходимо перенести четыре электрона, как и для восстановления CO_2 до уровня глюкозы:



Природный процесс фотосинтеза протекает как бы в два этапа: первый — образование O_2 при поглощении четырех квантов света и восстановительных эквивалентов $\{2\text{H}\}$:



второй — темновая стадия синтеза органического вещества:



Последовательность, в которой протекают фотохимические реакции процесса фотосинтеза, была изучена Хиллом и Бендалом в 1960 г. Предложенная ими так называемая Z-схема согласуется со всеми известными на настоящее время данными (рис. 3).

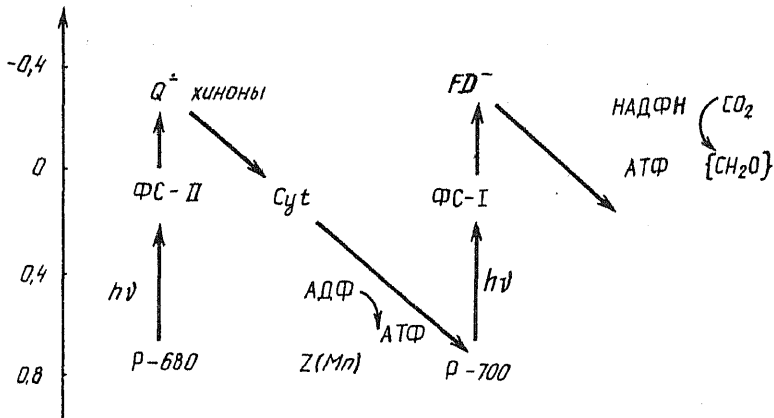
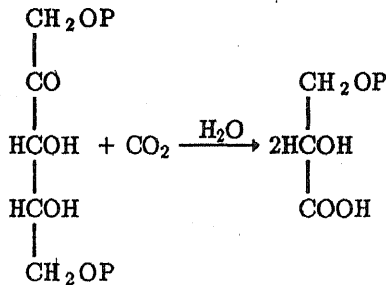


Рис. 3. Принципиальная схема фотосинтеза:

P-680 и P-700 — хлорофиллы реакционных центров; FD — ферредоксин; Q — феофитин; Z — комплекс Mn, участвующий в окислении воды; Cyt — цитохром

Эта схема состоит из двух основных частей: фотосистемы I (ФС-I) и фотосистемы II (ФС-II). ФС-I сопряжена с циклом Кальвина (рибулозодифосфатным циклом), в котором CO₂ восстанавливается до углеводов. Начинается этот цикл присоединением CO₂ к рибулозе-1,5-дифосфату с образованием двух молекул 3-фосфоглицериновой кислоты:



где P — остаток фосфорной кислоты ($-\text{PO}_3^{2-}$).

В хлоропластах ФС-I и ФС-II пространственно разделены. Каждая система содержит свой набор фотосинтетических пигментов, в которых основным компонентом является хлорофилл.

Молекулы хлорофилла представляют собой хромофоры, с помощью которых поглощается свет. В зеленых растениях содержится хлорофиллы *a* и *b*, все различие которых заключается в замещении боковой группы $-\text{CH}_3$ (*a*) на группу $-\text{CHO}$ (*b*). Поглощение света в видимой

области спектра обусловлено наличием у молекул хлорофилла сильно сопряженной порфириновой системы. Хлорофилл поглощает свет в основном в синей (450 нм) и красной (650 нм) областях спектра, но отражает зеленый, желтый и оранжевый свет. Этим определяется характерный зеленый цвет растений.

После поглощения света возбужденная молекула хлорофилла может участвовать в процессах двух типов. Она может флуоресцировать или использовать энергию возбуждения для проведения каких-либо энергетически невыгодных химических реакций. Флуоресценция наблюдается лишь у хлорофилла *a*. Хлорофилл *b* в хлоропластах не флуоресцирует, он входит в состав светособирающей пигментной матрицы, помогающей улавливать и собирать свет. После фотовозбуждения хлорофилл *b* передает энергию возбуждения молекуле хлорофилла *a* — компоненту светособирающей матрицы с самой низкой энергией.

Кроме хлорофилла *b* в состав светособирающей матрицы входят каротиноидные пигменты и фикобилины. Функция фотосинтетических пигментов заключается в сборе квантов поглощаемого света и переносе энергии в реакционный центр, где происходит первичный перенос электрона, сопровождающийся разделением зарядов. Как правило, на каждый реакционный центр приходится 300 молекул пигмента. Средняя концентрация пигментов внутри светособирающей матрицы порядка 0,1 М.

Энергия, переносимая молекулами хлорофилла *a*, достигает реакционного центра, в котором электронно-возбужденная молекула (первичный донор электрона) переносит энергию к первичному акцептору *Q* с образованием продуктов электронного переноса.

Первичными донорами электронов в ФС-I и ФС-II в зеленых растениях служат пары (димеры) молекул хлорофилла в возбужденном состоянии (Chl_2^*).

Первичными акцепторами электронов служат мономерные молекулы хлорофилла *a* или феофитина (*Q*):



Образующиеся в реакционном центре ионы термодинамически нестабильны по отношению к обратному переносу электрона, но в результате вторичных процессов переноса электрона окислительные и восстановительные эквиваленты переносятся к центрам, находящимся на больших расстояниях. Вторичный перенос электрона представляет собой термический процесс, что является наиболее существенной особенностью природного фотосинтеза. Последовательность реакций фотосинтеза в ФС-II представлена на рис. 4.

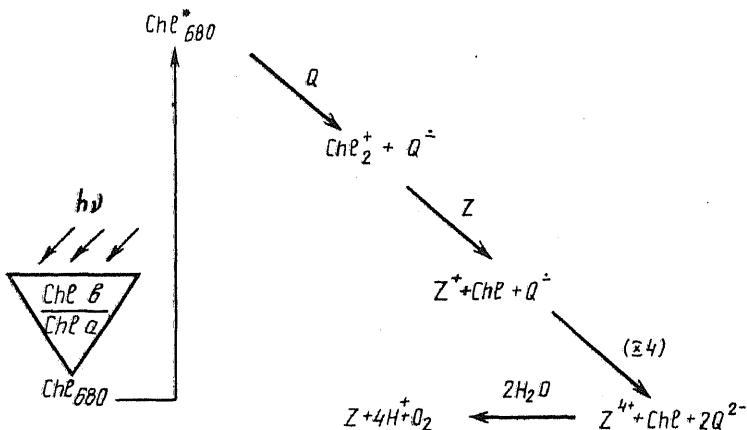
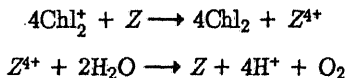


Рис. 4. Последовательность трансформации световой энергии в химическую в Ф-II

Катион-радикал димера хлорофилла окисляет воду в 4-электронном процессе, включающем, по-видимому, марганец.

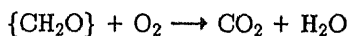
Если фотосинтезирующие организмы растут в отсутствие ионов Mn, то они теряют способность к выделению O₂. Встраивание Mn в дефектные клетки возвращает эту способность. Максимальная активность достигается при включении одного иона Mn на 50—100 молекул хлорофилла a. В реакционном центре ФС-II находится 4 атома Mn. Формальная схема фотокаталитического 4-электронного окисления воды может быть представлена в виде



Используя импульсные лампы, с помощью чувствительных кислородных электродов было показано, что для выделения молекулы O₂ требуется четыре кванта света.

Эффективность преобразования солнечной энергии в молекулярных системах природного фотосинтеза сравнительно высокая — 5—10%.

В биохимическом круговороте веществ синтезированные в процессе фотосинтеза органические вещества выполняют функцию строительного материала для обеспечения биологического каркаса всего "здания" жизни. В процессах жизнедеятельности часть органических веществ окисляется молекулярным кислородом с участием ферментов в качестве катализаторов:



Химическая энергия, высвобождающаяся в этом процессе, расходуется на обеспечение энергией процессов синтеза органических соединений. Тем самым система фотосинтеза — окисление преобразует энергию солнечного излучения в химическую энергию процессов жизнедеятельности аэробных организмов.

Дыхание и фотосинтез — два противоположных процесса в природной среде, связанные с круговоротом кислорода и углерода. Углерод в биосфере занимает особое место, так как служит строительным материалом для органической жизни, источником энергии, высвобождаемой в процессе дыхания. Велика также роль неорганического углерода CO_2 в атмосфере — для регулирования климата и карбонатной системы, поддерживающей постоянство рН водной среды Океана.

Интенсивное сжигание ископаемого топлива, уничтожение лесов, разрушение почвенного покрова — все это приводит к участию человека в глобальных циклах круговорота углерода и кислорода (см. § 1.2).

Расходование полезных ископаемых — нефти, угля, газа — приводит к неизбежному истощению их запасов, горение — к продуктам окисления и в конечном итоге к образованию CO_2 .

Хотя часть диоксида углерода вновь возвращается в органические соединения в процессе природного фотосинтеза зеленых растений или осаждается в виде океанических осадочных отложений, скорость индустриального расходования ископаемого топлива настолько велика, что накопление CO_2 в атмосфере не компенсируется его естественной убылью. За последние 150 лет количество сжигаемого топлива увеличивается ежегодно примерно на 4,3%.

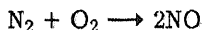
§ 3.2. КРУГОВОРОТ АЗОТА

Азот играет важную роль в биосфере. Он является основным компонентом земной атмосферы. Круговорот азота, как и в случае кислорода и углерода, охватывает все три сферы обитания жизни. Однако в силу меньшей химической активности круговорот атмосферного азота значительно отличается от круговорота O_2 . Биологический круговорот азота представляет собой практически замкнутый цикл, не оказывающий прямого влияния на химический состав атмосферы.

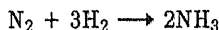
Важнейшим процессом, осуществляющим вовлечение атмосферного азота в биологический круговорот, служит процесс фиксации азота — образование аммиака и других соединений азота в результате деятельности почвенных и водных азотфиксирующих микроорганизмов.

Небиологическим путем восстановление молекулы N_2 ($N \equiv N$) в ес-

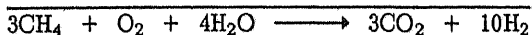
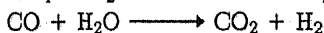
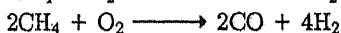
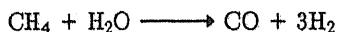
тественных условиях происходит в основном при электрических разрядах в атмосфере. Образуется химически связанный азот также при высоких температурах, например при работе реактивного двигателя:



При производстве удобрений фиксацию азота осуществляют в процессе Габера:



При этом водород получают обычно из природного газа (метана). Процесс протекает при повышенных температурах и может проводиться как без участия, так и при участии O_2 :



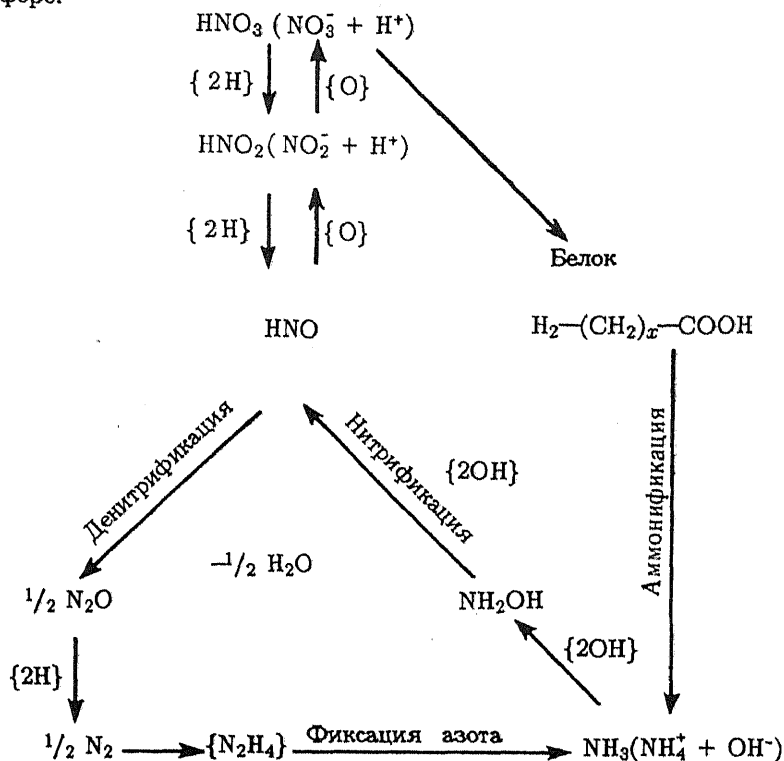
До разработки процесса Габера основным азотсодержащим сырьем для производства соединений азота служили залежи NaNO_3 в Чили.

В природных условиях N_2 связывают преимущественно бактерии, обитающие в клубнях корней бобовых растений (горох, фасоль, земляные орехи, люцерна). В гидросфере азот фиксируют сине-зеленые водоросли.

При ферментативном восстановлении N_2 клубеньковыми бактериями атомы Н воды участвуют в образовании NH_3 . Катализатором служит фермент нитрогеназа. Интенсивное изучение этого фермента было начато в 60-х годах. Оказалось, это сложный ферментный комплекс, состоящий из двух белков разной молекулярной массы (230 000 и 60 000 ат.ед.), в состав которых входят кластеры Fe_4S_4 (соответственно 4 и 1). Более крупный белок содержит также два Fe, Mo-кофермента, содержащих по 6—8 атомов Fe и по одному атому Mo. Восстановление N_2 наблюдается только при наличии обоих белков. Остается только удивляться, насколько сложные каталитические процессы реализуются в биологических системах. Степень окисления азота в химических соединениях изменяется от -3 (в NH_3) до +5 (в HNO_3).

Связанный в форме NH_3 (NH_4^+) и NO_3^- азот поглощается растениями и используется для синтеза азотсодержащих соединений, в частности белков. В свою очередь, растительные белки служат пищей для животных, в организме которых они расщепляются на аминокислоты и либо превращаются в животные белки, либо выводятся из организма с экскрементами. В природе существуют микроорганизмы, способные

превращать экскременты снова в N_2 , и таким образом происходит биологический круговорот азота в природе. Схема цикла азота в биосфере:



Здесь $\{ \text{O} \}$, $\{ 2\text{OH} \}$, $\{ 2\text{H} \}$ — двухэлектронные окислительные и восстановительные эквиваленты (акцепторы и доноры H).

Промежуточное образование гидроксиламина в процессе восстановления азота до аммиака, как и образование H_2O_2 при восстановлении O_2 до воды, возможно в качестве побочного продукта.

Процессы нитрификации-денитрификации и аммонификации осуществляются в результате деятельности соответствующих бактерий. Бактерии-денитрификаторы распространены в почвах и водах с малым содержанием O_2 . Образующийся в процессе их жизнедеятельности газ N_2O частично поступает в атмосферу.

Естественный круговорот азота характеризуется столь малой скоростью, что он сильно подвержен антропогенным воздействиям. В настоящее время равновесие по азоту в биосфере нарушено в результате человеческой деятельности, в окружающей среде происходит накопление нитратов и промежуточных продуктов нитрификации.

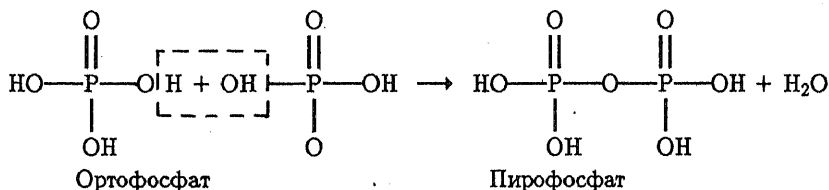
§ 3.3. КРУГОВОРОТ ФОСФОРА И СЕРЫ

Фосфор содержится в земной коре в количестве около 0,1% в виде химических соединений и минералов, главным образом фосфатных. Основным источником получения фосфора служит апатит, состоящий преимущественно из $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

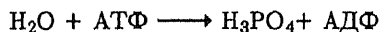
В химических соединениях фосфор может находиться в степени окисления -3 , $+1$, $+3$, $+4$ или $+5$. Наиболее распространенные состояния окисления $+3$ и $+5$. Соединения фосфора, в которых он имеет степень окисления $+5$, не являются сильными окислителями, например соответствующие соединения азота. Напротив, соединения, в которых фосфор находится в состоянии окисления -3 , являются более сильными восстановителями, чем соответствующие соединения азота.

Круговорот фосфора проще, чем азота, и охватывает только литосферу и гидросферу. В основном происходит одностороннее движение фосфора с суши в воду и далее в донные отложения. Соответственно циркуляция фосфора зависит от его запасов в породах и осадках.

Особенностью фосфорной кислоты (H_3PO_4) является ее способность вступать в реакции конденсации с отщеплением молекулы воды:



Соединения фосфора играют важную роль в биологических системах. Этот элемент входит в состав фосфатных групп молекул РНК и ДНК, ответственных за биосинтез белков и передачу наследственной информации. Он входит также в состав молекулы аденозинтрифосфата (АТФ), при помощи которого химическая энергия запасается в биологических клетках. Связь $\text{P}-\text{O}-\text{P}$ концевой фосфатной группы в АТФ разрывается при гидролизе с выделением энергии:



Вследствие этой реакции АТФ и АДФ служат переносчиками фосфатной группы. Кроме того, фосфат-ион регулирует направленность внутриклеточных процессов окисления, блокируя реакционноспособные атомы водорода, окисление которых могло бы привести к нежелательным побочным продуктам.

В силу этих особенностей нехватка в окружающей среде фосфора может быть фактором, лимитирующим процессы жизнедеятельности.

Из водной среды фосфат выводится в основном путем осаждения в форме нерастворимых фосфатов железа.

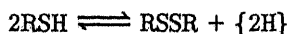
Соединения серы широко распространены в природе. Более 40 элементов образуют с серой соединения, в которых она проявляет степени окисления -2 , $+1$, $+2$, $+4$, $+6$. Самородная сера встречается в верхней части земной коры и на ее поверхности. Месторождения самородной серы распространены в природе и имеют большое промышленное значение. Кроме того, сера встречается в виде залежей сульфидных и сульфатных минералов, а также в виде примесей в угле и нефти.

Всего известно свыше 200 серосодержащих минералов. Из сульфидов наиболее известны халькозин Cu_2S , пирит FeS_2 , халькопирит CuFeS_2 , киноварь HgS , станнин $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ и др.; из сульфатов — ангидрит CaSO_4 , гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, глауберит $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4$ и др.

Самородная сера служит главным источником добычи этого элемента. Большая часть добываемой серы (а это $\sim 10^7$ т/г) расходуется на получение серной кислоты. Сера также используется для вулканизации резины.

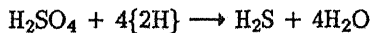
Круговорот серы в окружающей среде сложен и до конца не ясен, так как баланс по сере не сходится.

Сера распространена в биологических системах, входит в состав двух аминокислот — метионина и цистеина. Биохимическая роль серы связана с легкостью окислительно-восстановительных переходов:



Эти переходы играют основную роль в образовании четвертичной структуры белков и в их конформационных перестройках. Кроме того, железосерные кластеры играют ключевую роль в электронно-транспортных цепях.

Восстановленные соединения серы синтезируются некоторыми анаэробными бактериями, использующими неорганический сульфат в качестве источника окислительных эквивалентов при окислении органических соединений, выступающих в роли доноров водорода ($\{2\text{H}\}$):



В атмосферном воздухе сера существует преимущественно в виде трех соединений: газообразных оксида серы (IV) и сероводорода, аэрозолей сульфатов. Основным природным источником серы в атмо-

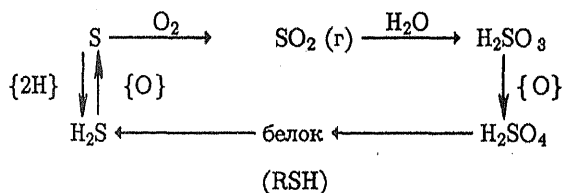
сферном воздухе является сероводород. Поступая в атмосферу, H_2S быстро окисляется до SO_2 . Среднее время жизни H_2S в атмосфере около 2 сут.

Антропогенный источник атмосферной серы — образование SO_2 в результате сжигания топлива — составляет 12,5% общего содержания серы в атмосфере. В атмосферном воздухе реакции SO_2 приводят к образованию аэрозолей и "кислых" дождей (см. § 4.5). Время жизни SO_2 в атмосфере составляет 4 сут. Учет вулканических и океанических аэрозолей не устраняет дефицита в балансе соединений серы в атмосфере. Для устранения дефицита необходимо учесть биологические источники.

Первоначально предполагалось, что главным биогенным компонентом является сероводород, образующийся в донных отложениях озер, болот и морей. Однако в воде H_2S сравнительно легко окисляется кислородом и, как правило, не выходит в атмосферу. Установлено, что многие микроводоросли и некоторые высшие растения выделяют в окружающую среду диметилсульфид $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и диметилдисульфид. В качестве главного продуцента соединений серы рассматриваются микроорганизмы. Отмечается большая изменчивость как состава, так и количества выделяемых микробиологическими источниками соединений серы. Среди них помимо упомянутых выше H_2S , $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и диметилдисульфида — метилмеркантан, сероуглерод CS_2 , карбонилсульфид COS и ряд неидентифицированных соединений.

Сероуглерод может служить предшественником COS и SO_2 , давая существенный вклад в их образование в атмосфере. Время жизни CS_2 в атмосфере составляет 10 сут:

В упрощенном виде цикл серы в окружающей среде можно представить такой схемой:



где $\{ \text{O} \}$ — окислительный эквивалент (акцептор двух электронов, атомов H); $\{ 2\text{H} \}$ — двухэлектронный восстановительный эквивалент.

Замкнутость круговорота биогенов в процессах биологического синтеза и разложения органических веществ служит необходимым

условием устойчивого состояния биосферы. Жизнь на Земле оказывается возможной на основе органических соединений, энергия которых используется при их разложении. При этом накладываются естественные ограничения на внешний поток питательных веществ и на запасы этих веществ в биосфере. Прежде всего биологический поток синтеза или разложения органических веществ должен быть намного больше внешнего потока питательных веществ в биосферу. Переход из динамически равновесного состояния на основе замкнутого круговорота веществ к стационарному состоянию, когда внешний поток питательных веществ покрывал бы значительную долю биологических потребностей, с неизбежностью ведет к деградации экосистемы.

Биота, функционирующая за счет замкнутости круговорота веществ, требующего затрат энергии и активности биоты, неизбежно теряет конкурентоспособность по сравнению с биотой, существующей за счет внешних потоков питательных веществ. Последняя перешла бы на потребление этих веществ, не заботясь о замкнутости их круговорота, и могла бы существовать в форме одного или нескольких видов, не образующих экологических сообществ. Именно ограничения, накладываемые на земную биоту замкнутостью круговорота веществ, составляют сущность экологии. Биологический поток синтеза и разложения биоты должен превосходить внешние потоки питательных веществ настолько, чтобы биота, функционирующая на основе сообществ и замкнутого круговорота веществ, была более конкурентоспособной, чем биота, живущая за счет внешних потоков.

Окружающая среда включает запасы неорганических и органических веществ, которые вовлекаются в биохимический круговорот. Для поддержания равенства потоков синтеза и разложения биологически активных химических веществ (биогенов) запас этих веществ в органической и неорганической формах должен быть не только ограничен, но и совпадать по порядку величины. В противном случае либо при избытке неорганических веществ в условиях относительного изобилия окажутся автотрофные организмы (синтезаторы), либо при избытке органических веществ — гетеротрофные организмы (деструкторы). При этом коррелированность между синтезом и разложением будет неизбежно нарушена.

Внешний поток питательных веществ в биосферу определяется структурой земных недр и космического пространства, а также производственной деятельностью человека. Биота Земли не может изменить этот поток, она контролирует только концентрации питательных веществ в окружающей среде, их перераспределение между экосистемой и средами обитания жизни. В настоящее время на концентрации биогенов в окружающей среде и на поток их в биосферу все большее

возмущение оказывает человеческая деятельность. Ниже мы рассмотрим влияние этой деятельности на загрязнение атмосферного воздуха, почвенных и водных экосистем, а также к каким локальным и глобальным последствиям приводят наиболее опасные виды антропогенных воздействий.

ЛИТЕРАТУРА

Вернадский В.И. Химическое строение биосферы Земли и ее окружение. — М.: Наука, 1965. — 314 с.

Гаррелс Р.М. Круговорот углерода, кислорода и серы в течение геологического времени. — М.: Наука. — 47 с.

Комиссаров Г.Г. Химия и физика фотосинтеза. — М.: Знание, 1980. — 64 с.

Крамер П., Козловский Т. Физиология древесных растений. — М.: 1983.

Небел П. Физиология растительной клетки. — М.: Мир, 1973.

Романенко В.И. Микробиологические процессы продукции и деструкции органического вещества во внутренних водоемах. — М.: Наука, 1985. — 295 с.

Ронов А.Б. Осадочная оболочка земли (количественные закономерности строения, состава и эволюции). — М.: Наука, 1980.

Хайлов К.М. Экологический метаболизм в море. — Киев: Наукова думка, 1971. — 252 с.

ГЛАВА 4

ЭКОХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ

Важное место в круговороте веществ в окружающей среде занимают атмосферные процессы. В первую очередь это касается круговорота кислорода, углерода, азота и серы. Огромны и масштабы антропогенного загрязнения атмосферы газовыми выбросами предприятий энергетики, промышленности, транспорта. Атмосфера — наиболее подвижная часть биосферы, в силу чего воздействие на нее множества рассредоточенных источников загрязнения зачастую приобретает глобальный характер. Для понимания процессов распространения и трансформации загрязняющих веществ в воздушной среде и выявления наиболее опасных видов антропогенных воздействий существенное значение имеют физико-химические свойства атмосферы.

§ 4.1. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АТМОСФЕРЫ

Атмосфера — газовая оболочка земли — имеет массу около $5,15 \cdot 10^{15}$ т. Верхняя ее граница, где происходит рассеивание газов в межпланетное пространство, находится на высоте примерно 1000 км над уровнем моря. В приземном слое толщиной 5,5 км сосредоточена половина, а в слое толщиной 40 км — более 99% массы всей атмосферы.

Проведем мысленный разрез атмосферы по вертикали и проследим за изменением таких параметров, как давление, температура, газовый состав.

С увеличением высоты давление стремительно падает и на высоте 50 км уменьшается до 1 мм рт.ст. Из-за сжимаемости атмосферы на малых высотах давление уменьшается гораздо быстрее, чем на больших.

Температурная зависимость гораздо сложнее, имеются максимумы и минимумы. По характеру изменения температуры с увеличением высоты можно выделить несколько слоев, разделенные узкими переходными зонами — так называемыми паузами (рис. 5).

Нижний, примыкающий к земле слой — тропосфера — характеризуется средним вертикальным градиентом температуры 6 град/км. Высота верхней границы тропосферы меняется от 8 км в полярных широтах

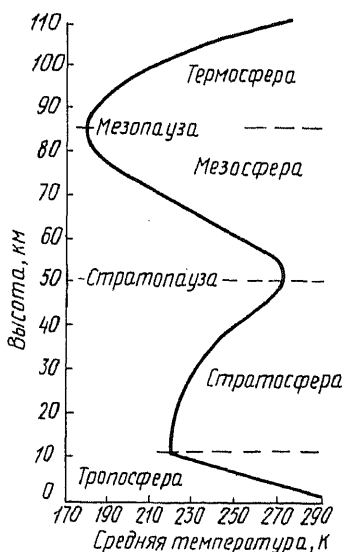


Рис. 5. Вертикальное распределение температуры в атмосфере

главным образом аргона (0,93%), и CO_2 (0,03%). Содержание остальных газов (неон, гелий, метан, криптон) исчисляется тысячными и десятитысячными долями объемных процентов.

В целом область ниже 90 км характеризуется интенсивным перемешиванием и имеет довольно постоянный газовый состав. На этих высотах средняя молекулярная масса атмосферы, как и на уровне моря, составляет 28,96 а.е.м., а на высотах более 90 км она резко уменьшается. Так, важнейшим компонентом атмосферы на высотах 500—1000 км становится гелий, относительное содержание которого в атмосфере на уровне моря чрезвычайно мало.

Одной из наиболее важных, переменных по концентрации составляющих атмосферы является водяной пар. Содержание паров воды быстро уменьшается с высотой вплоть до тропопаузы. В стратосфере паров воды мало (около $2 \cdot 10^{-6}\%$). Значителен широтный градиент концентрации водяного пара у поверхности Земли: в тропических районах содержание паров воды достигает 3%, тогда как в арктических уменьшается до $2 \cdot 10^{-5}\%$.

Парциальное давление паров воды значительно изменяется в разных местах и в разное время, но в целом оно достигает максимального значения вблизи земной поверхности и резко убывает по высоте. Вследствие того что пары воды сильно поглощают инфракрасное излучение, они играют важную роль в поддержании температуры

до 16—18 км над экватором. Следующий слой — стратосфера. Здесь температура остается примерно постоянной до высоты 25 км, а затем постепенно возрастает до 265—270 К на нижней границе стратопаузы (около 55 км). Расположенная выше мезосфера характеризуется новым понижением температуры от 190 до 130 К на высоте около 80 км. Выше находится термосфера, в которой кинетическая температура равномерно возрастает с высотой до 1000—1500 К.

Характер изменения температуры в различных слоях атмосферы зависит от особенностей химического состава воздуха в этих слоях.

Атмосфера земли состоит преимущественно из азота и кислорода (99%) с небольшой примесью благородных газов,

атмосферы в ночное время, когда земная поверхность излучает энергию в космическое пространство и не получает солнечной энергии, например в пустынях, где концентрация паров воды чрезвычайно мала, днем жарко, а ночью холодно.

Уменьшение концентрации водяного пара, поглощающего тепловое излучение земной поверхности, с изменением высоты является одной из основных причин снижения температуры в тропосфере.

Решающее влияние на тепловой режим стратосферы оказывает содержание в ней озона. Нагревание воздуха стратосферы происходит вследствие поглощения озоном ультрафиолетовой радиации Солнца.

В мезосфере концентрации озона и паров воды ничтожны, поэтому температура в ней ниже, чем в тропосфере и стратосфере. Рост температуры в термосфере связан с поглощением жесткого УФ-излучения Солнца молекулами и атомами кислорода и азота.

УФ-излучение, поглощаемое озоном в стратосфере, хотя и играет важное значение для поддержания жизни на земле, не вносит большого вклада в полную энергию, получаемую извне. Основная часть энергии проходит через верхние слои и частично поглощается в тропосфере парами воды, углекислым газом и другими так называемыми парниковыми газами, а также аэрозолями и частицами пыли.

Радиация, поглощаемая поверхностью земли, возвращается в атмосферу в виде длинноволнового инфракрасного излучения в диапазоне длин волн 16,7—7,6 мк с широким максимумом в области 12 мкм, а также расходуется на испарение воды и создание конвективных турбулентных потоков воздуха. Конденсация паров воды сопровождается выделением теплоты, идущей на разогрев тропосферы.

Лишь небольшая часть тепловой энергии, излучаемой земной поверхностью, проходит через атмосферу и рассеивается в космосе. Основное количество ее поглощается молекулами воды и углекислого газа, что приводит к дополнительному нагреву воздуха.

Количество солнечной энергии, поступающей в атмосферу, зависит от угла падения солнечных лучей на земную поверхность, в результате чего атмосфера в различных районах Земного шара нагревается неравномерно. Особенно большие различия температуры у поверхности наблюдаются между полярными и экваториальными областями. Эта неравномерность служит главной причиной общей циркуляции атмосферы, представляющей собой сложную крупномасштабную систему воздушных течений над Земным шаром. Вследствие такой циркуляции сглаживается градиент температуры атмосферного воздуха в различных районах.

Кроме крупномасштабных воздушных течений в низших слоях атмосферы возникают многочисленные местные циркуляции, связан-

ные с особенностями нагревания атмосферы в отдельных районах. Вследствие образования различных воздушных течений в атмосфере происходит перемешивание больших масс воздуха и перемещение на значительные расстояния различных химических соединений, выделяемых различными источниками на поверхности земли.

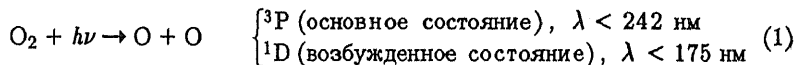
На распространение воздушных масс и содержащихся в них примесей большое влияние может оказывать развитие температурных инверсий, препятствующих вертикальному движению воздуха. Такие инверсии периодически возникают у земной поверхности по разным причинам. Часто инверсия возникает в результате натекания теплого воздуха на нижерасположенные холодные слои. Приземные инверсии с толщиной до нескольких сотен метров обычно наблюдаются в безветренные ночи при сильном охлаждении поверхности Земли и прилегающего слоя воздуха.

§ 4.2. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ВЕРХНИХ СЛОЯХ АТМОСФЕРЫ

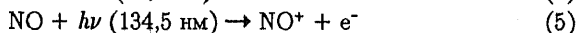
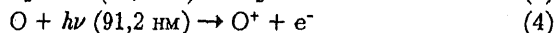
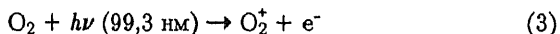
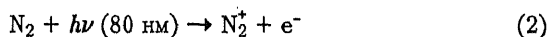
Верхние слои атмосферы в значительной мере определяют условия жизни на поверхности Земли. Они играют роль защитного барьера на пути излучений и частиц высокой энергии.

Химические процессы в атмосфере начинаются с высоты 250 км, когда концентрация газов (N_2 и O) достигает 10^9 см⁻³ и становится заметным поглощение жесткой УФ-составляющей солнечной радиации.

Одним из важных процессов, протекающих в верхних слоях атмосферы, является диссоциация O_2 с образованием атомарного кислорода:

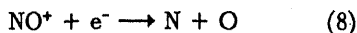
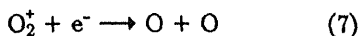
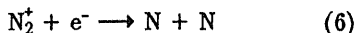


В силу этой реакции начиная с высоты порядка 100 км кислород в атмосфере находится как в молекулярной, так и в атомарной формах (рис. 6). На высоте 130 км содержание O_2 и O примерно одинаково. На высоте 90 км и выше N_2 , O_2 и O поглощают наиболее коротковолновую радиацию с последующей *ионизацией*:

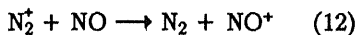
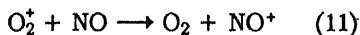
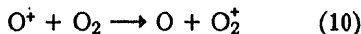
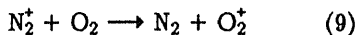


Как видно из значений длин волн, при которых протекают эти реакции, молекулярный азот имеет наиболее высокую энергию ионизации, тогда как NO — наиболее низкую.

Образующиеся ионы участвуют затем в диссоциативной рекомбинации:



в реакциях переноса заряда:



в реакциях переноса заряда с разрывом связи (обмен атомом):



Все эти разнохарактерные реакции экзотермичны и протекают с участием газовых катионов. Большинство реакций такого рода происходят безактивационно.

Ион NO^+ исчезает лишь в результате диссоциативной рекомбинации. В реакциях другого типа в силу низкого потенциала этот ион не участвует. Реакции NO^+ с нейтральными частицами эндотермичны, т.е. требуют энергии активации. "Тупиковый" характер NO^+ определяет то, что эта частица является основной катионной составляющей ионосферы (верхняя часть термосферы).

В целом термосфера характеризуется как зона протекания безактивационных бимолекулярных реакций. В силу низких концентраций газов в этой зоне практически не реализуются тримолекулярные экзотермические реакции:

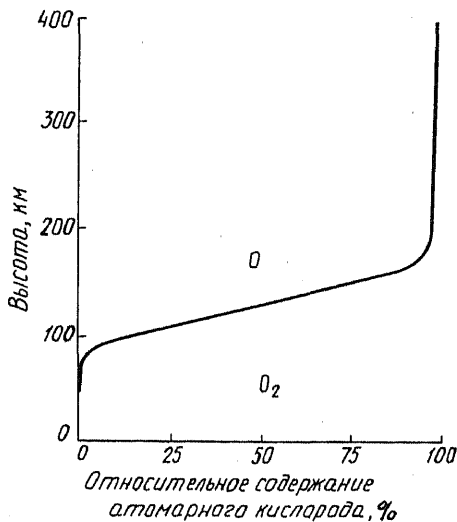
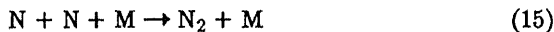


Рис. 6. Распределение кислорода по высоте



Итак, на высоте порядка 90 км большая часть коротковолнового солнечного излучения поглощается, однако излучение, способное вызывать диссоциацию O_2 , еще достаточно интенсивно. На высоте 30—50 км взаимодействие атомарного кислорода с O_2 приводит к образованию озона:



Эта реакция происходит и на больших высотах. Однако образующаяся колебательно-возбужденная молекула озона с малым характеристическим временем мономолекулярно распадается на исходные частицы. Образование стабильной молекулы O_3 происходит лишь в результате реакции O_3^* с "третьей" частицей M (O_2 или N_2) с тепловым рассеянием колебательного возбуждения:



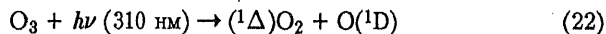
С понижением высоты скорость образования O_3 увеличивается пропорционально произведению $[O_2] \times ([O_2] + [N_2])$ и уменьшается из-за поглощения света с $\lambda < 240$ нм, что определяет наличие максимума содержания озона на высоте около 25 км.

Тепловое рассеивание энергии на этой высоте происходит в результате реакции



— первой из значимых реакций, имеющей активационный барьер (13,6 кДж/моль).

Наряду с реакцией (21) к уменьшению концентрации O_3 в стратосфере ведет наиболее существенная для сохранения жизни на суше реакция поглощения солнечного света с $\lambda < 310$ нм:



Особенно эффективно поглощается свет в диапазоне длин волн 200—310 нм. Другие атмосферные газы в этом диапазоне длин волн поглощают свет не столь эффективно.

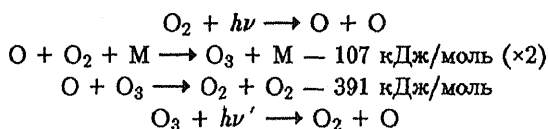
Образующийся в реакции (22) синглетный кислород живет в стратосфере 64,6 мин. Наибольшие его концентрации наблюдаются на высотах 30—80 км с максимумом $4 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ на высоте 50 км. Молекула

$O_2(^1\Delta)$ не отличается высокой реакционной способностью. Наиболее эффективно она реагирует с озоном:

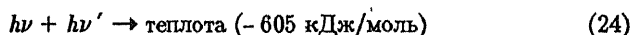


Реакция (22) протекает не только в мезо- и стратосфере, но и в верхних слоях тропосферы, в том числе когда фотохимическое образование O_3 по реакциям (1), (19), (20) уже практически не происходит.

Процесс образования и разложения озона по реакциям (1), (19)–(22) называют циклом Чэмпена:

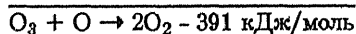


Нетрудно убедиться, что сумма этих реакций приводит к нулевому циклу:

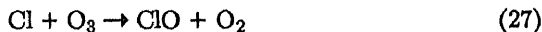


В нулевом цикле не происходит изменения химического состава системы, в нем поддерживается лишь то или иное ее стационарное состояние, причем солнечный свет переходит в теплоту. Этот озоновый нулевой цикл и ответствен в стратосфере за повышение температуры на высоте 50 км.

Экспериментальные измерения содержания O_3 обнаруживают в стратосфере меньшую его концентрацию, чем следует из цикла Чэмпена. Связано это с присутствием в стратосфере веществ — катализаторов разложения озона. Среди таких катализаторов наиболее важная роль принадлежит оксидам азота:



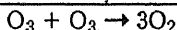
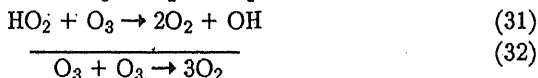
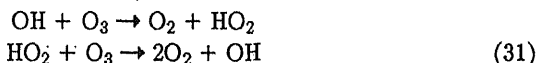
а также атомам хлора:



В качестве катализатора в реакции (21) выступает и OH -радикал:



Радикал OH может также катализировать разложение O₃ по иному пути:

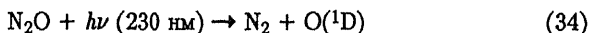


Происхождение NO, OH и Cl в стратосфере возможно как в результате естественных процессов, так и в результате антропогенных загрязнений. Так, NO образуется в двигателях внутреннего сгорания. Соответственно запуск ракет и сверхзвуковых самолетов приводит к разрушению озонового слоя.

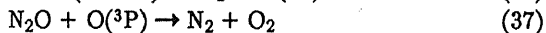
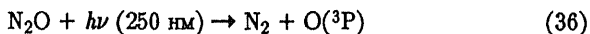
В любом двигателе внутреннего сгорания развиваются настолько высокие температуры, что из атмосферного кислорода и азота образуется NO:



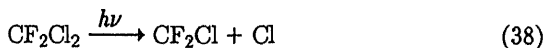
Источником NO в стратосфере служит также газ N₂O, который устойчив в тропосфере, а в стратосфере распадается под действием жесткого УФ-излучения:



Разрушение (сток) N₂O в стратосфере осуществляется и по реакциям



Атомарный хлор образуется в результате фотохимического разрушения фреонов (фторхлорметанов): CF₂Cl₂ и CFCl₃. Эти вещества летучи, устойчивы в тропосфере. Они широко применяются в холодильных установках и в аэрозольных баллончиках. Просачиваясь из тропосферы в стратосферу, они попадают под действие жесткого УФ-излучения и распадаются:



Последующие реакции CF₂Cl с O₂ и hν приводят к отщеплению второго атома хлора.

В образовании ОН наиболее существенны процессы, связанные с участием паров воды. Несмотря на то что на высоте 30 км содержание их всего 3 млн.^{-1} (3 ч. на миллион, ppm), здесь проходят реакции



Кроме того, как указывалось выше, при фотолизе O_3 образуется атомарный кислород в электронно-возбужденном (^1D) состоянии. Частица $\text{O}(^1\text{D})$, несмотря на высокую свободную энергию ($\Delta H^\circ 298 = 438 \text{ кДж/моль}$), относительно долгоживущая, время ее жизни составляет 110 с. Взаимодействие $\text{O}(^1\text{D})$ с молекулами H_2O , диффундирующими из тропосферы в стратосферу, происходит безактивационно с образованием ОН:



В настоящее время вклад каталитических процессов в разложение O_3 пока невелик. В то же время феномен антарктической "озонной дыры" пока непонятен: то ли "дыра" возникла в результате антропогенного загрязнения атмосферы, то ли это естественный геоастрофизический процесс. Во всяком случае натурные измерения показали почти 100%-ное превышение хлорсодержащих частиц в зоне антарктической "дыры" по сравнению со средним значением. В итоге в стратосфере над Антарктидой в весенние месяцы начали появляться области с практически нулевой концентрацией O_3 .

Уменьшение толщины озонового слоя (приведенная к нормальным условиям, она составляет в зависимости от широты местности в среднем 2,5—3 мм) может привести к значительному изменению солнечного УФ-излучения, достигающего поверхности Земли, к изменению облачного покрова Земли, нарушению теплового баланса атмосферы. Изменения солнечного излучения могут оказывать заметное влияние на различные биологические и геохимические процессы, которые могут оказаться критическими для биосферы.

Согласно оценкам, проведенным экспертами Всемирной метеорологической организации, при нынешнем уровне поступления в атмосферу фторхлоруглеродов концентрация озона в стратосфере через 10—20 лет уменьшится примерно на 17%, после чего стабилизируется. При этом климат у поверхности Земли почти не изменится, но уровень УФ-излучения возрастет на треть.

Рост числа заболеваний раком кожи связывают с увеличением доли ультрафиолетовой составляющей солнечного света у поверхности Зем-

ли, приводящей к загрязнению воздуха фотохимически возбужденными частицами, в частности синглетным кислородом [реакция (22)].

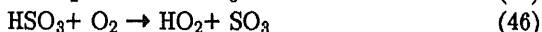
Известно, что увеличение дозы УФ-излучения на 1% ведет к увеличению раковых заболеваний на 2%. В то же время у жителей некоторых горных районов, где интенсивность УФ-излучения выше по сравнению с уровнем моря в несколько раз, рак кожи встречается реже, чем у жителей низменностей.

За последние несколько лет частота заболеваний раком кожи жителей США и Европы возросла во много раз. Очевидно, это связано не столько с увеличением доли УФ-излучения, достигающей поверхности Земли, сколько с изменением образа жизни людей, которые стали больше времени проводить на солнце.

Из фотохимических реакций, протекающих в стратосфере, остановимся на реакциях, связанных с разрушением карбонилсульфида COS, основного серосодержащего газа в верхних слоях атмосферы. Это соединение устойчиво в тропосфере, однако в стратосфере под действием жесткого УФ-излучения распадается с образованием атомарной серы:



с последующими тепловыми процессами, приводящими к образованию H_2SO_4 :



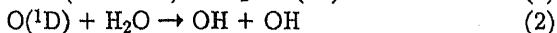
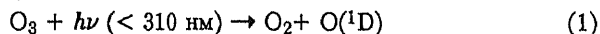
В стратосфере происходит вымораживание образующейся газообразной серной кислоты, сопровождающееся образованием слоя аэрозольных частиц наподобие сернокислотных облаков Венеры. Постепенное укрупнение частиц, их оводнение, осаждение, взаимодействие с атмосферной влагой и возвращение с дождевыми осадками на поверхность Земли (в виде SO_4^{2-}) является одним из основных путей глобального круговорота серы. Более мощным является лишь возврат с дождевыми осадками тропосферного SO_2 (см. § 4.5).

§ 4.3. ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ТРОПОСФЕРЕ С УЧАСТИЕМ СВОБОДНЫХ РАДИКАЛОВ

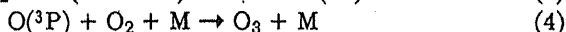
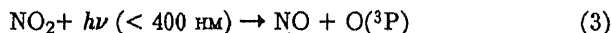
Процессы фотодиссоциации кислорода и озона приводят к почти полному поглощению солнечного излучения с длиной волны менее 108

300 нм на высоте тропопаузы. Поскольку основные компоненты атмосферы не взаимодействуют с излучением при $\lambda > 300$ нм, в тропосферных фотохимических реакциях участвуют лишь наименее распространенные компоненты атмосферы. Несмотря на то что средняя концентрация таких компонентов в атмосфере может быть пренебрежимо мала, в зонах хозяйственной активности локальные концентрации загрязняющих веществ могут значительно повышаться.

В химических превращениях различных загрязняющих веществ в тропосфере ключевое место занимает ОН-радикал, к образованию которого ведут несколько процессов. Основной вклад дают фотохимические реакции с участием озона (см. § 4.2):



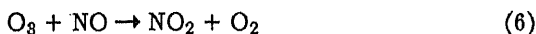
В образовании озона в тропосфере играют роль фотохимические реакции с участием оксидов азота:



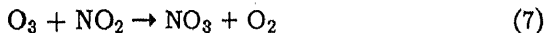
Для атомарного кислорода в основном состоянии (${}^3\text{P}$) характерна и реакция, приводящая к разложению озона (см. § 4.2):



К снижению концентрации O_3 в тропосфере приводит реакция



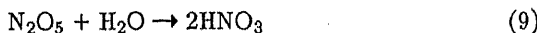
Озон участвует также в окислении NO_2 :



Образующийся триоксид азота неустойчив на свету и в дневное время суток распадается, в ночное время он взаимодействует с NO_2 с образованием хорошо растворимого в воде N_2O_5 :

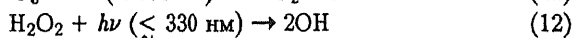
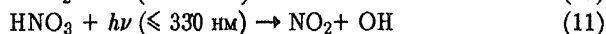


Взаимодействуя с атмосферной влагой, N_2O_5 превращается в азотную кислоту:



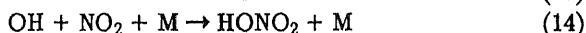
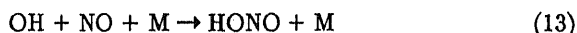
О большом влиянии фотохимических реакций на содержание озона в средних слоях тропосферы свидетельствует 50%-ное уменьшение его концентрации при солнечном затмении. Вблизи поверхности Земли стационарное содержание O_3 в атмосфере в среднем составляет $0,5 \text{ мг/м}^3$.

В образовании OH в тропосфере наряду с O_3 могут давать вклад реакции фоторазложения HNO_2 , HNO_3 , H_2O_2 :



Концентрация OH в тропосфере составляет $(0,5-5) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$.

Радикалы OH в тропосфере участвуют преимущественно в реакциях с NO , NO_2 , CO и углеводородами. При взаимодействии OH с оксидами азота в тропосфере образуются азотная и азотистая кислоты:



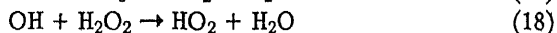
Окисление CO до CO_2 — завершающая стадия окисления углеводородов и их производных в тропосфере:



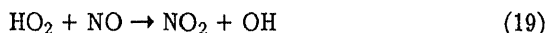
Образующийся при этом атомарный водород быстро реагирует с O_2 с образованием гидропероксидного радикала HO_2



который играет важную роль в химии атмосферы. Образуется радикал HO_2 также при взаимодействии OH с O_3 и H_2O_2 :

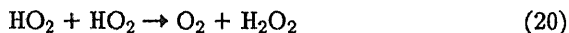


Установлено, что радикал HO_2 способствует возникновению фотохимического "смога", он эффективно взаимодействует с NO с образованием OH -радикала:



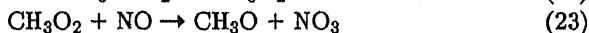
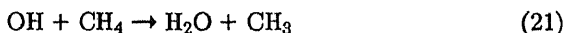
Концентрация HO_2 в тропосфере составляет $10^7-10^8 \text{ см}^{-3}$.

Рекомбинация HO_2 — основной источник образования атмосферного пероксида водорода:

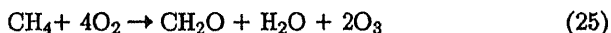


Одной из наиболее известных реакций с участием OH является окисление углеводородов. Наиболее типичным и основным по массе органическим загрязнителем атмосферы является CH_4 .

Окисление CH_4 под действием OH протекает сопряженно с окислением NO . Соответствующий радикально-цепной механизм включает общую для всех тропосферных процессов стадию иницирования OH [реакции (1, 2)] и цикл экзотермических реакций продолжения цепи, характерных для реакций окисления органических соединений



с последующим протеканием реакций (3), (4), (19). В результате брутто-реакция окисления CH_4 в присутствии NO как катализатора и при воздействии солнечного света с длиной волны 300—400 нм запишется в виде

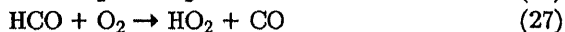


т.е. окисление метана (и других органических веществ) приводит к образованию тропосферного озона. Скорость этого процесса тем больше, чем выше концентрация NO .

Расчеты показывают, что антропогенный выброс NO удваивает приземную концентрацию O_3 , а рост утечки CH_4 , многократно опережающий по темпам роста другие виды загрязнений тропосферы, приводит к еще большему увеличению концентрации O_3 по сравнению с переносом O_3 из стратосферы.

Рост приземной концентрации озона представляет опасность для зеленой растительности и животного мира.

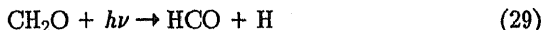
Образующийся при окислении CH_4 формальдегид окисляется далее радикалами OH с образованием CO . Этот канал вторичного загрязнения атмосферы монооксидом углерода сравним с поступлением CO от неполного сгорания ископаемого топлива:



Формальдегид может также эффективно распадаться под действием УФ-излучения:

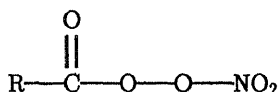


либо

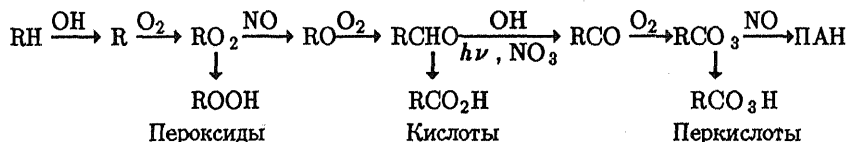


с последующим образованием HO_2 -радикала [см. реакцию (16)]. Суммарный квантовый выход реакций (28), (29) близок к единице.

Фотохимические процессы в системе $\text{O}_3 - \text{NO}_x - \text{H}_2\text{O} - \text{RH}$ служат основной причиной образования так называемого фотохимического смога (см. ниже), компоненты которого — пероксиацетилнитраты (ПАН) — токсичны для человека. ПАН — название группы соединений типа



где $\text{R}-\text{CH}_3$, C_6H_5 и т.д. Эти соединения образуются в результате превращений:

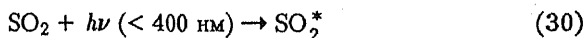


В тропосферных процессах гидроксильный радикал играет ключевую роль в окислении не только углеводородов и промежуточных продуктов их окисления, но и в окислении серосодержащих органических соединений и аминов. В частности, окисление вторичных и третичных аминов зачастую сопровождается образованием канцерогенных нитрозоаминов.

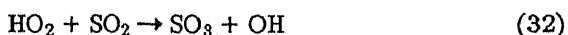
Фотохимическое окисление серосодержащих органических соединений играет ведущую роль в образовании SO_2 в районах, не подверженных антропогенному загрязнению.

Под действием OH в атмосфере происходит окисление простых соединений серы, в частности H_2S и $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. В то же время карбонилсульфид устойчив к превращениям и просачивается в стратосферу (см. § 4.2).

Диоксид серы в тропосфере подвержен фотохимическим превращениям, поскольку при поглощении света в области 340–400 нм образует возбужденную молекулу SO_2^* ($^3\text{B}_1$) с временем жизни 8 мс. Дальнейшее окисление SO_2^* кислородом воздуха приводит к образованию SO_3 :



К образованию SO_3 приводит также окисление SO_2 под действием HO_2 -радикалов:



а также реакции фотоокисления с участием синглетного кислорода:



Мы неоднократно упоминали об образовании "смога" при загрязнении городской атмосферы. "Смог"¹ — это сочетание газообразных и твердых примесей с туманом или аэрозольной дымкой. Встречается "смог" Лондонского или Лос-Анджелеского типа. В первом случае причиной возникновения "смога" служит сжигание угля и мазута. При высокой влажности атмосферы образуется густой туман с примесью частиц сажи и SO_2 . Свое название этот "смог" получил после трагедии зимой 1952 г., когда в Лондоне в результате его образования умерло 3200 человек.

Фотохимический "смог" был впервые отмечен в 1944 г. в Лос-Анджелесе, когда в результате большого скопления автомобилей была парализована жизнь одного из крупнейших городов США. Фотохимический "смог" возникает под действием солнечного света в отсутствие ветра при низкой влажности воздуха. Наблюдается сильное раздражение слизистых оболочек дыхательных путей и глаз. Сохранение "смоговой" ситуации в течение длительного времени приводит к повышению заболеваемости и смертности среди населения. Особенно сильно "смог" влияет на детей и пожилых людей. Он оказывает вредное воздействие и на растительность, вызывая увядание и гибель листьев. Кроме того, фотохимический "смог" усиливает коррозию металлов, разрушение строительных сооружений, резины и других материалов.

¹ От англ. smoke — дым, fog — туман.

Как указывалось, окислительный характер фотохимическому "смогу" придают озон и пероксилацетилнитраты. Измерения, проведенные в 50-х годах в Лос-Анджелесе, показывают, что увеличение концентрации озона связано с характерным изменением относительного содержания NO_2 и NO .

Ухудшение видимости во время "смога" (появление голубоватой дымки) связано с образованием аэрозольных частиц. Возникновение аэрозолей и последующее удаление их в процессах слипания, сухого и мокрого (с атмосферными осадками) осаждения является одним из основных путей самоочищения атмосферы.

Атмосферные органические аэрозоли могут образовываться по гомогенному или гетерогенному механизму. Первый из них включает газообразное окисление органических соединений с образованием твердых или жидких частиц, второй подразумевает сорбцию, каталитическое окисление, полимеризацию на поверхности уже существующих твердых и жидких аэрозолей.

Аэрозольные частицы либо попадают в атмосферу в готовом виде (в результате вулканической деятельности, пожаров, морской соли, пыли и т.д.), либо образуются из газовых выбросов непосредственно в атмосфере в результате химических процессов.

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

Образование аэрозольных частиц в воздухе городов часто связывают с SO_2 , который при окислении дает H_2SO_4 , превращающуюся при наличии в атмосфере аммиака в сульфат аммония.

Число твердых частиц в воздухе сильно варьирует в зависимости от местности. В нижней тропосфере, на высотах менее 2 км, в сельских районах концентрация частиц составляет около 10^4 см^{-3} , а над городами превышает 10^5 см^{-3} . В фоновых районах в отсутствие антропогенной деятельности в воздухе содержится всего 200–500 см^{-3} аэрозольных частиц.

§ 4.4. ВОДА В АТМОСФЕРЕ

Помимо поддержания теплового баланса Земли вода играет исключительную роль в миграции и трансформации различных веществ в атмосфере. Циркуляция воды в природе осуществляется в так называемом глобальном цикле (рис. 7).

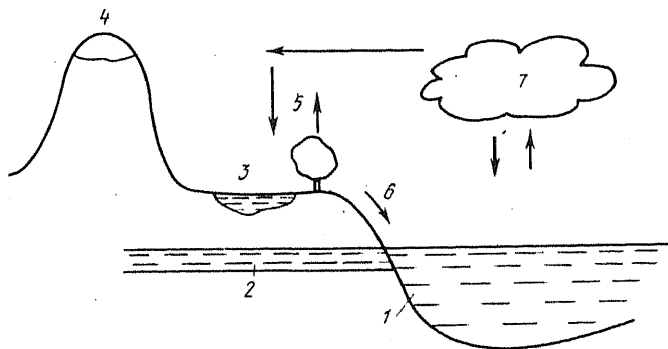


Рис. 7. Круговорот воды в глобальном природном цикле:
 1 — Мировой океан; 2 — почвенные и грунтовые воды; 3 — поверхностные воды суши;
 4 — снег и лед; 5 — транспирация; 6 — речной (поверхностный) сток; 7 — вода в атмосфере в виде паров и атмосферной влаги

Вода испаряется в атмосферу с водных поверхностей, из почвы, путем транспирации (см. § 3.1). Поднимаясь в воздух, по мере охлаждения она конденсируется с образованием атмосферной влаги, переносится воздушными массами, выпадает в виде дождя или снега на поверхность суши, просачивается внутрь почвы с образованием грунтовых вод или стекает по поверхности, образуя поверхностный (речной) сток.

В среднем около 10% тропосферы Земли постоянно занято облаками, хотя доля собственно жидкой воды в ней невелика — всего 10^{-7} – 10^{-6} .

Облачный слой постоянно покрывает более половины поверхности Земли и имеет толщину от нескольких сотен до тысяч метров. Эффективный объем облаков увеличивается за счет потока воздуха, проходящего через слой облаков со скоростью от 0,1 до 10 м/с.

Образование жидкой воды тесно связано с наличием в атмосфере аэрозолей — твердых или жидких частиц, обладающих малыми скоростями осаждения и находящихся во взвешенном состоянии. Жидкая вода присутствует в атмосфере во многих формах, главным образом в виде дымки, тумана, облаков и дождя.

Каждая капелька влаги в атмосфере, возникающая при конденсации водяных паров, — это своего рода микроводоем с определенным химическим составом. На границе раздела воздух — вода этого микроводоема интенсивно протекают процессы газожидкостного обмена с окружающей воздушной средой.

Помимо растворенных атмосферных газов капли воды содержат также растворенные и твердые неорганические и органические загрязнители атмосферы. В результате капля атмосферной влаги представляет собой газожидкостный микрореактор со сложным и изменчивым химическим составом. В этом реакторе под действием солнечного излучения и электрических зарядов могут происходить всевозможные химические превращения, главным образом окислительного характера с участием кислорода и продуктов его активации.

Время жизни каплей невелико — от нескольких минут в случае больших дождевых капель до примерно часа в каплях облаков. Время жизни частиц "смога" размером меньше 1 мкм достигает недели. В табл. 12 приведены характерные размеры капель воды, содержание влаги на единицу объема воздуха, значения рН, ионной силы и содержание оксидов железа и марганца как потенциальных катализаторов окислительно-восстановительных превращений в атмосферной влаге. В частицах дымки вода присутствует в виде тонкой пленки жидкости на твердой поверхности, а в каплях дождя — в виде гомогенной жидкой фазы.

Т а б л и ц а 14. Свойства частиц атмосферной влаги

Водная среда	Размер частиц, мкм	Массовое содержание воды, г/м ³	рН	Ионная сила, моль/л	Содержание металлов, моль/л	
					Fe	Mn
Дымка	0,03-0,3	10 ⁻⁵ -10 ⁻⁴	1-8	1	10 ⁻⁴ -10 ⁻³	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁴
Туман	10	0,02-0,2	2-6	10 ⁻³ -10 ⁻²	10 ⁻⁶ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁵
Облака	10	0,1-3	3-6	10 ⁻³ -10 ⁻²	10 ⁻⁷ -10 ⁻⁴	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁵
Дождь	200-2000	0,1-1	4-5	10 ⁻⁴	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁵	10 ⁻⁸ -10 ⁻⁶

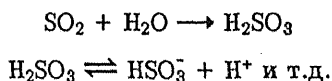
Чтобы конкурировать с газообразными процессами, химические реакции в атмосферных водных частицах должны быть весьма эффективными. Тем не менее многие процессы протекают именно в атмосферной влаге. Связано это с тем, что многие газовые компоненты обладают высокой растворимостью в воде.

Растворимость в воде тесно связана с коэффициентом Генри (табл. 13), устанавливающим пропорциональную связь между молярной долей вещества в жидкой и газовой фазах в условиях термодинамического равновесия.

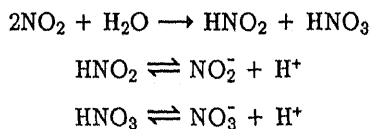
Т а б л и ц а 13. Значения коэффициентов Генри (H) для некоторых газов при 25° С

Молекула	H , моль/(л·атм)	Молекула	H , моль/(л·атм)
O ₃	$9,4 \cdot 10^{-3}$	H ₂ S	$9,9 \cdot 10^{-2}$
O ₂	$1,6 \cdot 10^{-3}$	SO ₂	1,23
NO	$1,9 \cdot 10^{-3}$	H ₂ O ₂	10 ⁵
NO ₂	$7 \cdot 10^{-3}$	HO ₂	10 ⁵
HNO ₂	48,6	HCl	2,0
HNO ₃	$2,1 \cdot 10^5$	CH ₂ O	30
NH ₃	57,9	Пероксиацетил- нитрат (ПАН)	4,0

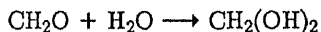
Как видно, многие газы растворяются в воде незначительно. В то же время вещества, участвующие в кислотно-основных или кето-енольных превращениях, могут обладать повышенной растворимостью за счет образования в растворе других химических форм. Так, в случае SO₂ растворимость будет повышаться вследствие взаимодействия SO₂ с водой с последующей диссоциацией сернистой кислоты:



Аналогично, повышенная растворимость NO₂ связана с протеканием следующих реакций:



а повышенная растворимость формальдегида — с реакцией



Вещества, для которых эффективный коэффициент Генри превышает $4 \cdot 10^4$ моль/(л·атм), будут находиться в атмосфере преимущественно в растворенной форме.

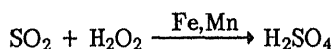
Следовательно, из табл. 13 с учетом комментария к ней можно выделить наиболее растворимые загрязняющие вещества, которые будут окисляться в жидкой фазе (SO₂, CH₂O, NH₃). Вопрос о количественном вкладе жидкофазных процессов окисления по сравнению с

газообразными не решен, поскольку не известны коэффициенты аккумуляции (захвата) радикалов каплями. Так или иначе, но с осадками на сушу и в океан возвращаются сера и азот в форме H_2SO_4 , HNO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3 .

В химии облаков и капель дождя играют роль присутствующие в газовой фазе окислители O_3 , H_2O_2 и образующиеся в результате фотохимических процессов свободные радикалы OH , HO_2 , а также их органические аналоги — RO_2 , ROOH и др.

В силу большого коэффициента Генри у H_2O_2 атмосферная влага содержит значительные концентрации пероксида водорода (см. § 6.4). Так, в дожде содержание H_2O_2 в среднем около 10^{-5} моль/л, в грозовом дожде концентрация H_2O_2 может достигнуть 10^{-4} моль/л, в снеге содержание H_2O_2 несколько меньше — 10^{-5} моль/л.

Поскольку пероксид водорода является сильным окислителем, в присутствии ионов железа и марганца он может участвовать в жидкофазном окислении SO_2 :



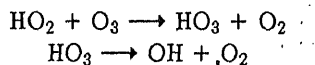
Эта реакция служит основной причиной образования "кислых" дождей (см. § 4.5).

Пероксокислоты и органические пероксиды обладают высокой растворимостью и в водной фазе могут играть роль окислителей типа H_2O_2 . Содержание органических окислителей в облаках и дождевой воде достигает $4 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что сравнимо с содержанием в дождевой воде H_2O_2 . Как правило, в зимнее время содержание окислителей в атмосферной влаге гораздо ниже, чем летом. Органические окислители и H_2O_2 ответственны за появление в атмосферной влаге и в дождевой воде органических кислот.

В случае радикалов HO_2 (O_2^-) наблюдается сильная зависимость их содержания в атмосферной влаге от размеров капель: максимальная концентрация наблюдается в каплях размером ~ 1 мкм. Это свидетельствует о поступлении гидропероксидных радикалов из газовой фазы в жидкую при относительном движении воздуха и капель облаков.

Содержание OH в каплях зависит от высоты над уровнем моря, что отражает тот факт, что за образование OH ответственны фотохимические процессы с участием УФ-света.

Одним из источников OH в каплях облаков служит реакция гидропероксидного радикала с растворенным в водной фазе озоном:



Эта реакция приводит к разрушению O_3 в тропосфере (при наличии облаков). В то же время в отсутствие облаков в сочетании с NO_x радикал HO_2 приводит к образованию O_3 (см. § 4.3).

§ 4.5. ПРОБЛЕМЫ ЛОКАЛЬНОГО И ГЛОБАЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЙ ВОЗДУШНОЙ СРЕДЫ

Как видно из предыдущего рассмотрения, даже для процессов в стратосфере большое значение приобретает химическое загрязнение воздушной среды. Тем более это существенно для тропосферы.

Помимо O_2 , N_2 и инертных газов, тропосфера содержит:

CO_2	320 млн. ⁻¹ (0,03%)
CO	0,05 → 1—50 — на городских магистралях
CH_4	1—2
NO	0,01 → 0,2 — в фотохимическом смоге
O_3	0—0,01 → 0,5 — →—
SO_2	0—0,01 → 0,1—2 — в загрязненной городской атмосфере

Кроме того, в атмосферу попадает множество органических веществ, а также азот- и серосодержащих веществ антропогенного и естественного происхождения.

Пока масштабы антропогенного загрязнения атмосферы уступают глобальной естественной эмиссии. Однако техногенные источники отличаются большой скученностью, что приводит к высоким локальным загрязнениям воздушной среды.

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

Наибольшая опасность глобального загрязнения атмосферы связана сейчас с широким использованием ископаемого сырья для нужд энергетики и химической промышленности. При этом наиболее интенсивная производственная деятельность и сопутствующее ей загрязнение атмосферы наблюдаются в городах, где проживает около половины населения земного шара. Под влиянием городских источников загрязнения находятся обширные территории. Данные аэрокосмических исследований показывают, что при устойчивом направлении ветров с подветренной стороны больших городов образуется единый шлейф, в котором сглаживаются особенности индивидуальных источников. Такие шлейфы вызывают существенное загрязнение воздуха в сельской местности на расстояниях 150—200 км и более от города. Зачастую в воздух сельских районов попадают уже вторичные продукты трансформации загрязняющих веществ, выбрасываемых первоначально в городах.

Несмотря на то что в глобальных масштабах поступление многих веществ в атмосферу от антропогенных источников меньше, чем от естественных, антропогенные источники оказывают большое влияние на качество атмосферного воздуха в городах и прилегающих к ним территориях.

Газообразные и твердые примеси, поступающие в атмосферу от промышленных источников, распространяются на большие расстояния. При этом концентрация загрязняющих веществ в приземном слое в районах дымовых труб примерно пропорциональна количеству выбрасываемого вещества и обратно пропорциональна квадрату высоты дымовой трубы. Максимальная концентрация загрязнителей в приземном слое наблюдается обычно при горячем выбросе на расстоянии от источника, в 10–40 раз превышающем высоту трубы. Степень разбавления газовых выбросов зависит не только от расстояния, но и от господствующих ветров и погодных условий.

Рассмотрим наиболее существенные отрицательные последствия глобального и локального загрязнений атмосферы.

4.5.1. Диоксид углерода и другие "парниковые" газы

Как известно, главным по значению "парниковым" газом является водяной пар. За ним следуют углекислый газ, обеспечивающий в 80-х годах 49% дополнительного по сравнению с началом прошлого века увеличения парникового эффекта, метан (18%), фреоны (14%), закись азота (гемииоксид) N_2O (6%). На остальные газы приходится 13%.

По содержанию "парниковых" газов состав атмосферы претерпевает значительные изменения вследствие антропогенной деятельности. Около 300 лет назад начался рост концентрации атмосферного метана: с конца XVII в. его содержание в атмосфере возросло почти втрое. Этот процесс тесно связан с ростом народонаселения Земли: основные источники CH_4 являются прямым результатом человеческой деятельности. Это рисовые поля, крупный рогатый скот, добыча ископаемого топлива (уголь, нефть, природный газ).

В конце XVIII в. начался заметный рост концентрации CO_2 , которая составляла тогда 280 млн.⁻¹. Увеличение содержания CO_2 в атмосфере было связано вначале с вырубкой лесов, затем основной вклад стало давать сжигание ископаемого топлива. В настоящее время от сжигания разных видов топлива в атмосферу ежегодно поступает около 0,7% общего количества атмосферного CO_2 или около 10% количества CO_2 , потребляемого на синтез биомассы растений.

Выброс углекислого газа в земную атмосферу постоянно увеличивается, поскольку с каждым годом возрастает потребление природных

горючих ископаемых. Общее промышленное выделение CO_2 в атмосферу растет примерно на 3,5% в год и в настоящее время достигает около 30 млрд.т/год.

В результате натуральных исследований установлено, что и средняя концентрация CO_2 в атмосфере постоянно увеличивается примерно на 3,4% в год. В то же время она претерпевает периодические сезонные колебания, амплитуда которых составляет около 2% среднего значения. Все это вызывает серьезную озабоченность в связи с возможным потеплением климата.

Среднегодовая температура за последние 100 лет возросла примерно на $0,5^\circ\text{C}$. Соответственно уровень Мирового океана за этот период времени возрос на 10—15 см. Частично это повышение уровня связано с тепловым расширением вод Мирового океана, частично — таянием ледников.

Изменения климата происходили и в прошлом. Так, в XIV—XVIII вв. было заметное похолодание климата Земли, известное как "малый ледниковый период". Напротив, в IX—XII вв. историки отмечают теплый период эпохи викингов.

Изменение климата ученые связывают с изменениями содержания в атмосфере "парниковых" газов. Известно, как менялся химический состав атмосферы за последние 160 тыс.лет. Эти сведения получены на основе анализа состава пузырьков воздуха в ледниковых кернах, извлеченных с глубины до 2 км на станции "Восток" в Антарктиде и в Гренландии. Найдено, что в теплые периоды концентрации CO_2 и CH_4 были примерно в 1,5 раз выше, чем в холодные ледниковые периоды. Эти результаты подтверждают высказанное в 1861 г. Дж. Тиндалем предположение о том, что историю изменения климата Земли можно объяснить изменениями концентрации CO_2 в атмосфере.

Из антропогенных источников поступления CO_2 в атмосферу основной вклад дают предприятия энергетики (см. п. 1.5.1), работающие на ископаемом топливе, транспортные средства и собственно население. Например, воздушный лайнер за 7 ч полета сжигает около 35 т O_2 , легковой автомобиль сжигает 1 т O_2 , каждые 1—1,5 тыс.км пробега. Примерно такое же количество CO_2 выбрасывается в атмосферу.

В спокойном состоянии человек пропускает через легкие 10—11 тыс.л воздуха в сутки, тогда как при физических нагрузках и повышении температуры воздуха потребность в кислороде может возрасти в 3—5 раз. Соответственно население планеты выделяет в год более 6 млрд.т O_2 . С учетом домашних животных эта цифра по меньшей мере удвоится. Тем самым чисто биологический вклад в увеличение содержания CO_2 в атмосфере оказывается соизмеримым с промышленным выбросом углекислого газа.

В результате лишь производственной деятельности в 1987 г. в атмосферу было выброшено 22 млрд.т CO_2 , из которых США — 23%, СССР — 19, Западной Европой — 13,5, Китаем — 8,7%.

Наряду с ростом потребления ископаемого топлива увеличение содержания CO_2 в атмосфере может быть связано с уменьшением массы наземной растительности. Особенно сказывается вырубка высокопродуктивных лесов в странах Южной Америки и Африки. Скорость уничтожения лесов — легких планеты — растет, и к концу столетия при нынешних темпах площадь лесов уменьшится на 20–25%.

Предсказывают, что увеличение содержания CO_2 в атмосфере на 60% от современного уровня может вызвать повышение температуры земной поверхности на 1,2–2,0°С. Существование же обратной связи между величиной снежного покрова, альбедо и температурой поверхности должно привести к тому, что изменения температуры могут быть еще большими и вызвать коренное изменение климата на планете с непредсказуемыми последствиями.

Если сегодняшний уровень потребления ископаемых топлив сохранится до 2050 г., то концентрация CO_2 в атмосфере возрастет вдвое. В отсутствие других факторов это приведет к повышению температуры поверхности Земли на 3°С.

К сожалению, растет содержание в атмосфере не только CO_2 , но и других "парниковых" газов, в частности N_2O , SO_2 , NH_3 , O_3 , а также CH_4 , фреонов и других органических веществ.

Фреоны (фторхлоруглероды) — газы истинно антропогенного происхождения, в природе они не встречались. Синтезировали фреоны в 30-х годах, а с конца 50-х годов их широко применяют в промышленном производстве. За короткое время концентрация фреонов в атмосфере достигла 0,3 млрд.⁻¹. В настоящее время содержание фреонов в атмосфере ежегодно увеличивается на 5–10%.

Концентрация N_2O также заметно растет во времени: с конца прошлого века она возросла более чем на 20%. Основная причина — рост производства и применения удобрений.

Опережающими темпами растет содержание в атмосфере CH_4 .

Если темпы роста концентраций "парниковых" газов сохранятся на теперешнем уровне, то к 2020 г. загрязнение атмосферы будет соответствовать эквивалентному удвоению содержания CO_2 .

Удвоение концентрации метана приведет к повышению температуры земной поверхности на 0,2–0,3°С.

Увеличение концентрации фреонов в тропосфере в 20 раз приведет к возрастанию температуры поверхности на 0,4–0,5°С. Увеличение температуры на 1°С произойдет при одновременном удвоении содержания CH_4 , NH_3 и N_2O . В то же время климатологи считают значи-

тельным изменением средней температуры даже на $0,1^{\circ}\text{C}$, а увеличение температуры на $3,5^{\circ}\text{C}$ — критическим.

Наряду с увеличением содержания в атмосфере "парниковых" газов значительными темпами растет запыленность воздуха, загрязнение воздушной среды частицами дыма при сжигании топлива, в результате других видов антропогенной деятельности. Например, в среднем за год каждый автомобиль образует около 10 кг резиновой пыли от стирающихся покрышек.

Увеличение же концентрации аэрозолей в атмосфере приводит к понижению температуры. По имеющимся оценкам, в следующем столетии ожидается увеличение содержания твердых частиц в атмосфере в четыре раза, что в отсутствие компенсирующих факторов приведет к снижению температуры у поверхности Земли на $3,5^{\circ}\text{C}$.

Приведенные оценки возможных температурных изменений показывают, что антропогенный фактор оказывает все более ощутимое воздействие на глобальные процессы, связанные с тепловым режимом атмосферы. При этом, какой бы из факторов ни преобладал — увеличение температуры поверхности Земли вследствие увеличения содержания в тропосфере "парниковых" газов или снижение ее из-за уменьшения прозрачности атмосферы, — эффект в любом случае отрицателен.

4.5.2. Загрязнение воздушной среды соединениями серы, кислотные дожди

Наиболее распространенные соединения серы, поступающие в атмосферу, приведены в табл. 14.

Т а б л и ц а 14. Содержание соединений серы у поверхности Земли

Химическая формула	Концентрация S, мкг/м ³			
	город	регион *	континент **	океан
SO ₂	50-1000	10-50	0,1-2	0,1
COS		0,6-0,8		
CS ₂		0,6		
H ₂ S		0,05-0,2		
(CH ₃) ₂ S		0,01-0,1		
SO ₄ ²⁻		1-10		

* Территории, находящиеся на расстоянии не менее 50 км от источников загрязнения.

** На расстоянии 150—200 км от крупных источников загрязнения.

Соединения серы попадают в атмосферу как естественным путем, так и в результате антропогенной деятельности (табл. 15). При этом в роли естественного источника выступает поверхность суши и океана.

Т а б л и ц а 15. Природные и антропогенные источники образования атмосферных соединений серы

Источники	Количество выбросов серы в год	
	млн.т	%
Природные:		
процессы разрушения биосферы	30-40	29-39
вулканическая деятельность	2	2
поверхность океанов	50-200	-
Антропогенные	60-70	59-69
В с е г о	92-112	100

Существует три основных источника естественной эмиссии серы.

1. Процессы разрушения биосферы. С помощью анаэробных микроорганизмов происходят различные процессы разрушения органических веществ. Вследствие этого содержащаяся в них сера образует газообразные соединения. Вместе с тем некоторые анаэробные бактерии используют в качестве окислителя кислород сульфатов с образованием газообразных соединений серы. Наиболее важным источником этих соединений являются болота, зоны приливов и отливов, устья рек и некоторые почвы, содержащие большое количество органических веществ. Поверхность моря также может выделять значительные количества газообразных серосодержащих соединений. В настоящее время не совсем точно известны источники образования диметилсульфида, но, вероятно, в их возникновении принимают участие морские водоросли. Предполагается, что выделение серы биологическим путем не превышает 30-40 млн.т/год, что составляет около $\frac{1}{3}$ всего выделяемого количества серы.

2. Вулканическая деятельность. При извержении вулкана в атмосферу наряду с большим количеством диоксида серы попадают сероводород, сульфаты и элементарная сера. Эти соединения поступают главным образом в нижний слой — тропосферу, а при извержениях большой силы наблюдается увеличение концентрации соединений серы и в более высоких слоях — в стратосфере. С извержением вулканов в атмосферу ежегодно в среднем попадает около 2 млн.т серосо-

держаших соединений. Для тропосферы это количество незначительно по сравнению с биологическими выделениями, для стратосферы же извержения вулканов являются самым важным источником появления серы.

3. Поверхность океанов. После испарения капель воды, поступающих в атмосферу с поверхности океанов, остается морская соль, содержащая наряду с ионами натрия и хлора соединения серы — сульфаты. Вместе с частицами соли ежегодно в атмосферу попадает 50—200 млн.т серы, что гораздо больше, чем эмиссия серы биологическим путем. В то же время частицы соли из-за своих больших размеров быстро выпадают из атмосферы и, таким образом, только ничтожная часть серы попадает в более верхние слои или распыляется над сушей. Следует также учесть, что из сульфатов морского происхождения не может образоваться серная кислота, поэтому с точки зрения образования кислотных дождей они не имеют существенного значения. Их влияние сказывается лишь на регулировании образования облаков и осадков.

В результате антропогенной деятельности в атмосферу попадают значительные количества серы, главным образом в виде ее диоксида. Среди источников этих соединений на первом месте стоит уголь, сжигаемый в зданиях и на электростанциях, который дает 70% антропогенных выбросов. Содержание серы в угле достаточно велико. В процессе горения сера превращается в сернистый газ, а часть серы остается в золе в твердом состоянии.

Содержание серы в различных видах ископаемого топлива приведено в табл. 16.

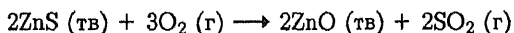
Т а б л и ц а 16. Содержание серы в разных видах топлива

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

При сгорании нефтепродуктов сернистого газа образуется гораздо меньше, чем при сгорании угля. Основными источниками образования SO_2 наряду с сжиганием ископаемого топлива является металлургическая промышленность (переработка сульфидных руд меди, свинца и цинка), а также предприятия по производству серной кислоты и переработке нефти.

Одним из промышленных процессов, приводящих к очень высокому

локальному уровню содержания SO_2 , является обжиг (выплавка) серных руд. Этот процесс представляет собой окисление сульфида металла, сопровождающееся выделением SO_2 , например



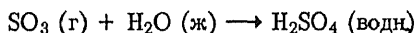
Диоксид серы — наиболее вредный газ из числа распространенных загрязнителей воздуха. Он особенно опасен для здоровья людей, страдающих заболеваниями дыхательных путей. Установлена линейная корреляция между концентрацией SO_2 в воздухе и частотой заболеваний населения хроническим бронхитом:

$$y = 14,5x - 1,3,$$

где y — процент заболевания бронхитом; x — концентрация SO_2 в воздухе, мг/м^3 .

Из указанной зависимости следует, что при концентрации SO_2 в воздухе $0,5 \text{ мг/м}^3$ заболеваемость бронхитом у населения составит 6%, при концентрации $1,0 \text{ мг/м}^3$ — 13,2%, при 5 мг/м^3 — 71,2%, а при концентрации $6,8 \text{ мг/м}^3$ все население заболевает бронхитом. Эти прогнозы совпадают с результатами исследований, проведенных в ФРГ и других европейских странах.

Основной вред окружающей среде наносит не столько сам SO_2 , сколько продукт его окисления — SO_3 . Процесс окисления осуществляется под действием O_2 на пылеобразных частицах оксидов металлов в качестве катализаторов, в атмосферной влаге или под действием солнечного света. Газообразный SO_3 растворяется в капельках влаги с образованием серной кислоты:



Образование в атмосферной влаге серной кислоты приводит к выпадению так называемых кислотных дождей. Особенно распространено это явление в странах Скандинавии, Северной Европе, на севере США и юге Канады. Из-за выпадения кислотных дождей уменьшается pH пресноводных водоемов, что приводит к гибели рыб и других водных организмов. Под действием кислотных дождей ускоренно корродируют металлоконструкции, нарушается целостность лакокрасочных покрытий, разрушаются здания и памятники архитектуры. Так, атмосферная серная кислота реагирует с мрамором (CaCO_3) с образованием CaSO_4 , что приводит к шелушению камня.

В кислой среде возрастает растворимость $\text{Al}(\text{OH})_3$. При концентрации $> 0,2 \text{ мг/л}$ Al^{3+} в воде токсичен для рыб, к тому же алюминий связывает фосфаты, что приводит к снижению питательных запасов в водоеме. В кислой среде повышается растворимость и других метал-

лов, что также создает опасность токсического загрязнения водных и почвенных экосистем.

Кислотные дожди влияют на структуру и строение почв, приводят к гибели растений (главным образом хвойных деревьев). При закислении почв происходит выщелачивание кальция, магния и калия, возрастает подвижность токсичных металлов, меняется состав почвенных микроорганизмов.

В местностях, где наряду с выбросом SO_2 в атмосфере содержится также аммиак (см. п. 4.5.3), происходит кислотно-основное взаимодействие H_2SO_4 с NH_3 , приводящее к образованию гидросульфатов $\text{NH}_4(\text{HSO}_4)$ или сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

В своем большинстве твердые аэрозольные частицы представляют собой сульфаты и туманообразную H_2SO_4 . Содержание таких частиц в городах достигает 10 мг/м^3 .

4.5.3. Загрязнение атмосферы соединениями азота

Оксиды азота играют ключевую роль в образовании фотохимического "смога" (см. § 4.3), влияют на разрушение озонового слоя (см. § 4.2). В силу этого обстоятельства загрязнение атмосферы оксидами азота оказывает как локальные, так и глобальные эффекты на состояние окружающей среды.

Загрязнение атмосферы оксидами азота в целом сравнительно невелико. Однако в районах с развитой химической промышленностью, в частности в окрестностях заводов по производству азотной кислоты, имеются локальные зоны повышенного содержания NO , NO_2 в воздухе (табл. 17).

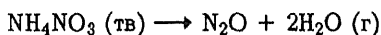
Т а б л и ц а 17. Соединения азота и их концентрация
вблизи поверхности Земли

Соединение	Химическая формула	Концентрация N, мкг/м ³		
		загрязненный район	отдаленный район	океан
Оксид азота	NO	5-50	0,05-0,5	0,05
Диоксид азота	NO_2	5-50	0,2-2,0	0,2
Азотная кислота	HNO_3	2	0,2-2,0	0,2
Аммиак	NH_3	-	0,1-10,0	0,3
Ион нитрата	NO_3^-	2	0,1-0,4	0,02
Ион аммония	NH_4^+	-	1,0-2,0	0,4

Помимо NO, NO₂ в атмосферу попадают и другие оксиды: N₂O (выделяется почти исключительно почвенными микроорганизмами, устойчив в тропосфере), NO₃, N₂O₃, N₂O₄, N₂O₅. Частицы NO₃, N₂O₅ быстро распадаются в нижних слоях атмосферы и относительно устойчивы — в верхних. В тропосфере триоксид распадается при взаимодействии с NO:

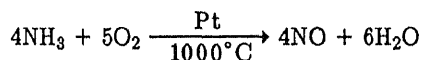


Гемиоксид азота N₂O известен под названием "веселящий газ", поскольку даже при небольших концентрациях вызывает головокружение. Этот бесцветный газ был первым веществом, которое использовали в качестве общего анестезирующего средства. В настоящее время N₂O в сжатом виде применяют в качестве распылителя и пенообразователя. В лабораторных условиях его можно получить осторожным нагреванием нитрата аммония до 200°C:



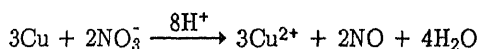
Моноксид азота NO представляет собой бесцветный газ и образуется в малых количествах в цилиндрах двигателей внутреннего сгорания при прямом взаимодействии O₂ с N₂. В среднем выделение NO автомобилем составляет 1–2 г на 1 км пробега.

Образуется NO также при окислении аммиака в присутствии платинового катализатора:

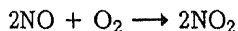


Этот процесс лежит в основе промышленного способа получения кислородсодержащих соединений азота и является одной из стадий так называемого процесса Оствальда (получение азотной кислоты из аммиака).

В лабораторных условиях моноксид азота можно получить восстановлением азотной кислоты ионами меди или железа:

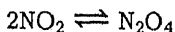


Одним из важнейших свойств NO является его способность реагировать с O₂ с образованием NO₂:



Вследствие этой реакции некоторое количество NO_2 присутствует в выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания.

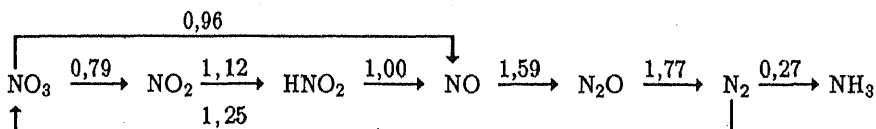
Диоксид азота представляет собой коричнево-бурый газ, ядовитый, неприятный на запах. При низких температурах диоксид азота самопроизвольно превращается в бесцветный газ N_2O_4 :



При растворении NO_2 в воде образуется азотная кислота HNO_3 :



Азот в этой реакции выступает одновременно и в качестве окислителя, и в качестве восстановителя. Как правило, оксиды азота являются сильными окислителями:



(цифры над стрелками указывают значения стандартных окислительно-восстановительных потенциалов).

В табл. 18 приведены характеристики естественных и антропогенных источников поступления соединений азота в атмосферу.

Т а б л и ц а 18. Естественные и антропогенные источники загрязнения атмосферы соединениями азота

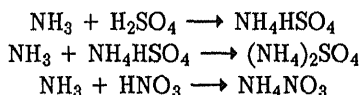
Источники	Количество выбросов азота в год	
	млн.т	%
Естественные:		
почвенная эмиссия	8	14
грозовые разряды	8	14
горение биомассы	12	21
прочие	2-12	4-21
Антропогенные:		
сжигание топлива	12	21
транспорт	8	14
промышленность	1	1
Всего	51-61	100

Из приведенных оценок видно, что энергетика и транспорт выбрасывают в атмосферу 36% из почти 60 млн.т ежегодных выбросов оксидов азота, т.е. в масштабах, сравнимых с естественной эмиссией соединений азота.

Кислотные соединения азота (главным образом NO, NO₂) служат предшественниками атмосферной азотной кислоты.

В отличие от серной азотная кислота может долгое время оставаться в атмосфере в газообразном состоянии, так как она плохо конденсируется. Пары азотной кислоты поглощаются в атмосфере каплями облаков или частицами аэрозоля.

Важную роль в атмосферных процессах с участием соединений азота играет аммиак. В водном растворе аммиак имеет щелочную реакцию, вследствие чего может нейтрализовать атмосферные кислотные соединения:



Эти химические реакции приводят к образованию сульфата и нитрата аммония.

Важнейшим источником атмосферного аммиака является почва. Находящиеся в почве органические вещества подвержены микробиологической деструкции. Аммиак является одним из продуктов разрушения органических веществ. Особенно большое количество аммиака выделяется в процессе распада мочи домашних животных. Например, в Европе этот источник оказывается даже более значительным, чем выделение аммиака из почвы. Существенным источником служат также производство и внесение в почву азотных удобрений. Поступление аммиака в атмосферу в результате сгорания угля или моторного топлива незначительно.

4.5.4. Монооксид углерода и органические вещества как загрязнители воздушной среды

Наиболее существенными антропогенными источниками монооксида углерода и органических компонентов в атмосфере являются автомобильный транспорт, промышленные предприятия, ТЭЦ, коммунальное и сельское хозяйство.

4.5.4.1. Монооксид углерода

В незагрязненном воздухе содержание CO невелико — 0,05—0,1 млн.⁻¹. В то же время по суммарной массе монооксид углерода

является одним из основных загрязнителей воздушной среды. Общее содержание CO в земной атмосфере составляет $5,2 \cdot 10^8$ т. Однако только в США за счет сжигания ископаемого топлива в атмосферу выбрасывается ежегодно около 10^8 т. Суммарное же количество CO, образующегося во всем мире в результате деятельности человечества, оценивается в 30% от общего количества CO в атмосфере. Тот факт, что при этом атмосферный уровень CO невисок, свидетельствует о протекании процессов, приводящих к потреблению CO. Среднее время пребывания CO в атмосфере составляет примерно 6 месяцев.

Токсическое действие CO основано на его способности прочно связываться с ионами железа в молекуле гемоглобина, в 210 раз более эффективно, чем O₂. Образующийся в результате этой реакции карбоксигемоглобин теряет способность переносить кислород. Например, человек, вдыхающий в течение нескольких часов воздух, содержащий 0,1% CO, на 60% снижает способность крови переносить O₂.

Моноксид углерода является наиболее серьезным и опасным загрязнителем в крупных городах с высокой плотностью автомобильного движения. Концентрация CO на городских транспортных магистралях часто достигает 50 млн.⁻¹, а в "пробках" может повышаться до 140 млн.⁻¹. Поэтому у людей, работающих в зонах с высокой плотностью транспортного движения, содержание карбоксигемоглобина в крови аномально высокое по сравнению с остальной частью населения.

Однако наиболее серьезной причиной отравления монооксидом углерода является курение. Вдыхаемый при курении дым содержит примерно 400 млн.⁻¹ CO. Содержание карбоксигемоглобина в крови курильщиков, выкуривающих пачку сигарет в день, составляет в среднем 4,7%. В нормальных условиях у некурящих людей содержится всего 0,3—0,5% карбоксигемоглобина. Эта небольшая концентрация создается главным образом в результате выделения небольших количеств CO при протекании нормальных химических процессов в организме, а также вследствие наличия даже в незагрязненном воздухе небольшого количества CO.

Вдыхание воздуха с повышенным содержанием CO приводит к росту уровня карбоксигемоглобина не сразу, а постепенно — в течение нескольких часов. Точно так же при уменьшении содержания CO в воздухе кровь нормализуется лишь через несколько часов.

4.5.4.2. Углеводороды и продукты их окисления

Основным загрязнителем атмосферы городов органическими веществами является автомобильный транспорт. Он выбрасывает в атмо-

сферу около 50% углеводородов. Другой мощный источник углеводородов — испарение органических растворителей на бензоколонках, в производстве и в быту (около 25%). Предполагается, что вклад автомобильного транспорта в загрязнение воздуха будет возрастать, несмотря на меры по борьбе с токсичностью двигателей внутреннего сгорания. Количество органических соединений, выделяющихся с отработавшими газами, зависит от многих факторов — типа двигателя, режима его работы, состава топлива. Сравнение состава отработанных газов бензиновых и дизельных двигателей показывает, что бензиновые двигатели вырабатывают больше несгоревших углеводородов и продуктов их неполного окисления (СО и альдегидов), тогда как дизельные — больше сажи ($\approx 1 \text{ г/м}^3$). Концентрация несгоревших углеводородов в отработавших газах бензиновых двигателей зависит от соотношения топлива и воздуха в горючей смеси. На холостом ходу, при крейсерской скорости, ускорении и торможении концентрация углеводородов в выхлопных газах меняется в соотношении 2,3:1,0:1,3:9,2 соответственно. Это означает, что в городах наибольшее количество углеводородов выделяется с отработавшими газами при кратковременных остановках на перекрестках.

Отработавшие газы представляют собой многокомпонентную смесь не только исходных углеводородов, но и продуктов их неполного сгорания и термической деструкции. Всего в составе отработавших газов идентифицировано более 500 органических соединений.

Концентрации индивидуальных соединений в выхлопных газах варьируют в очень широких пределах. В наибольших количествах присутствуют простейшие углеводороды C_1-C_2 . В основном (более 47%) это метан, этилен, ацетилен, толуол, концентрация которых превышает 100 млн.^{-1} . По качественному составу наиболее многочисленную группу составляют непредельные углеводороды. Отработавшие газы автотранспорта оказываются обогащенными более реакционноспособными и токсичными соединениями, чем исходное топливо.

Наряду с углеводородами в результате их частичного окисления при работе двигателя в выхлопных газах образуется большое число кислородсодержащих соединений. Общее содержание легколетучих кислородсодержащих соединений в выхлопных газах автомобиля гораздо ниже, чем углеводородов, но сами эти соединения обладают высокой биологической активностью. В основном это альдегиды, кетоны, спирты, фенолы, нитрометан, концентрация которых достигает $5-10 \text{ млн.}^{-1}$.

В выхлопных газах как бензиновых, так и дизельных двигателей присутствуют также полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) и их кислород- и азотсодержащие производные.

Вторым по мощности после автомобильного транспорта антропогенным источником органических загрязнителей атмосферы являются промышленные предприятия. Зачастую количество газовых выбросов достигает нескольких процентов от массы готовой продукции. Ассортимент загрязняющих веществ широк, насчитывает десятки тысяч наименований, особенно на предприятиях химической и нефтехимической промышленности. Очень велики потери используемых в промышленности растворителей.

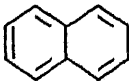
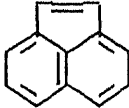
Значительные количества летучих углеводородов выбрасываются в атмосферу с отходящими газами ТЭС и ТЭЦ. При сжигании 1 т нефтепродуктов выделяется 0,25 кг, а при сжигании 1 т угля — 0,16 кг углеводородов.

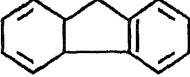
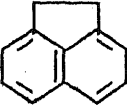
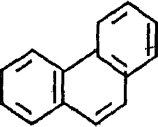
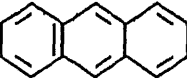
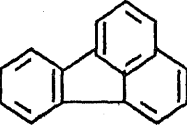
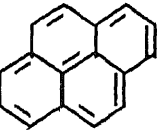
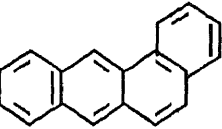
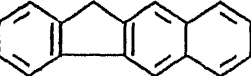
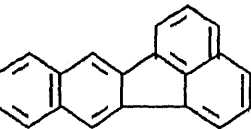
Наименьшее количество углеводородов (0,48 кг/млн.м³) выделяется при использовании природного газа. В то же время добыча природного газа служит одним из наиболее серьезных источников загрязнения атмосферы метаном (см. п. 4.5.1). По некоторым данным, при добыче, транспортировке и использовании теряется около 2% CH₄. Это соответствует выделению в атмосферу ежегодно 20 млн. т. Сравнимы по масштабам и величины выделения CH₄ при добыче каменного и бурого угля.

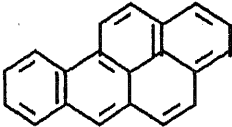
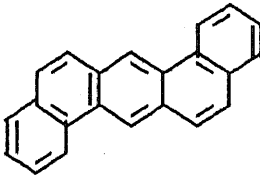
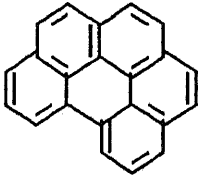
Коксохимические, нефтехимические и металлургические заводы служат источниками поступления в атмосферу ПАУ, в частности бенз(а)пирена. Концентрация этого одного из наиболее опасных канцерогенов на таких предприятиях достигает сотен мкг/м³. Особенно большое локальное загрязнение воздуха ПАУ связано с переработкой угля в кокс, а также при розливе стали. Высокий уровень загрязнения воздушной среды ПАУ имеет место в производстве алюминия и сажи.

Значительным источником ПАУ служат ТЭС и ТЭЦ. Наиболее токсичные представлены в табл. 19.

Т а б л и ц а 19. Полиароматические углеводороды — приоритетные загрязнители воздушной среды

Название	Химическая формула	Канцерогенная активность	ПДК, мг/л
Нафталин		-	
Аценафтилен		-	

Название	Химическая формула	Канцерогенная активность	ПДК, мг/л
Флуорен		+	
Аценафтен		-	
Фенантрен		-	
Антрацен		-	
Флуорантен		-	
Пирен		-	
Бенз(а)антрацен		+	
Бенз(в)флуорантен		++	
Бенз(к)флуорантен		++	

Название	Химическая формула	Канцерогенная активность	ПДК, мг/л
Бенз(а)пирен		+++	$5 \cdot 10^{-6}$
Дибенз(А,Н)-антрацен		+++	
Бенз(Г,У,І)-перилен		-	

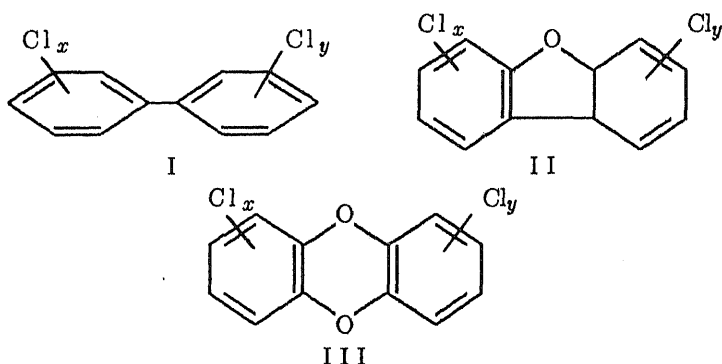
Существенный вклад в загрязнение воздушной среды вносят предприятия по крупномасштабному производству галогенсодержащих соединений (CHCl_3 , CCl_4 , CH_2Cl_2 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 , CH_3CCl_3 и др.). Специфика использования многих летучих галогенсодержащих соединений такова, что большая часть их поступает в атмосферу. Так, 95% фторохлоруглеродов попадает в атмосферу в течение 1–2 лет, причем около 40% (а это сотни тысяч тонн в год) наиболее опасных для озонового слоя фреонов просачиваются в стратосферу.

Высказывается мнение, что почти все количество CFCl_3 и CF_2Cl_2 (на 1975 г. — более 8 млн.т) рано или поздно поступит в стратосферу. К началу 80-х годов ряд стран прекратили или резко сократили производство фторохлоруглеродов. В настоящее время темп загрязнения атмосферы CCl_4 , CFCl_3 , CF_2Cl_2 заметно спал.

Источником опасных долгоживущих загрязнений атмосферы служат некоторые объекты коммунального хозяйства. Например, вентиляционные выбросы мусоропроводов содержат более 40 токсичных и дурнопахнущих веществ. При сжигании в быту природного газа в продуктах его сгорания обнаружено 22 различных компонента, в частности большое количество формальдегида (до 150 мг CH_2O при сжигании 1 м³ природного газа).

Источниками загрязнения воздушной среды дурнопахнущими веществами служат сооружения по очистке коммунальных сточных вод и свалки твердых отходов. В основном это серо- и азотсодержащие производные. По некоторым оценкам, 1 т отходов на свалке в течение 10 лет выделяет в атмосферу 15–20 м³ метана.

В последнее время принято сжигать твердые отходы, однако технология сжигания недостаточно отработана. При горении образуются опасные вещества, среди которых встречаются и такие высокотоксичные, как полихлорированные бифенилы (I), дибензофураны (II) и дибензо-*n*-диоксины (III):



Полихлорированные бифенилы (ПХБ) выпускаются промышленностью начиная с 1930 г., и за это время их произведено более 1 млн.т. Всего в промышленности используется около 100 различных ПХБ. Они химически инертны, устойчивы к высоким температурам и имеют низкую летучесть. Большая часть ПХБ расходуется в электротехнической промышленности в качестве диэлектрика в конденсаторах и трансформаторах, а кроме того, в качестве пластификаторов и в гидравлических приводах.

Полихлорированные дибензо-*n*-диоксины (75 изомеров) и дибензофураны (135 производных) образуются в процессах горения и поступают в атмосферу с дымовыми газами и в составе летучей золы мусоросжигательных печей. Поступление диоксинов в атмосферу от промышленных источников происходит обычно в результате аварийных выбросов.

4.5.5. Тяжелые металлы

Атмосфера служит приемником не только органических загрязнений, но и металлов, в частности таких токсичных, как ртуть, свинец, кадмий.

Металлы попадают в воздух в виде твердых аэрозолей, образующихся при сжигании угля, нефти, торфа и других горючих ископаемых, а также из дымов плавильных печей при производстве сталей и сплавов цветных металлов. В результате антропогенной деятельности в атмосферу поступает во много раз больше золота, кадмия, свинца, олова, селена, теллура и других металлов, чем из природных источников.

В случае ртути антропогенный вклад составляет примерно $1/3$ всех поступлений этого металла в атмосферу. Из атмосферы ртуть выпадает на поверхность суши и затем с поверхностным стоком поступает в водоемы. Токсическое действие ртути обусловлено ее способностью взаимодействовать с тиоловыми группами.

Помимо ртути алкилированию под действием бактерий способны подвергаться многие металлы и неметаллы: мышьяк, олово, свинец, таллий, селен, кадмий и даже золото. В алкилированной форме металлы проявляют более выраженное токсическое действие, чем в ионной форме, оказывая вредное и даже губительное действие на живые организмы всего лишь в нанограммовых количествах.

Наибольшему загрязнению подвержена атмосфера со стороны свинца. Антропогенное поступление свинца в атмосферу гораздо больше природного. До 72,3% от общего количества выбросов свинца принадлежит продуктам сгорания бензина с добавками свинца (в основном тетраэтилсвинца $Pb(C_2H_5)_4$) в качестве антидетонационных присадок.

С выхлопными газами в атмосферу, а затем на поверхность почв выбрасывается более 250 тыс.т свинца в год. Согласно данным американских исследователей, источниками загрязнений служат также сжигание твердых отходов (13%), индустрия (11%) и сжигание угля и нефти (3,8%). Из этих источников ежегодно над континентами рассеивается около 100 тыс.т свинца. Городская пыль содержит около 1% свинца. В дожде и снеге содержится до 300 мг/л свинца. Ежедневно житель города поглощает около 45 мкг свинца. Содержание Pb в крови современного человека в 100 раз превышает содержание его в крови первобытного человека. Токсическое действие свинца связано с его способностью замещать Ca в костях и нервных волокнах. Отравление человека свинцом проявляется неспецифическими симптомами: вначале повышенная возбудимость и бессонница, позже утомляемость и депрессия. Более поздние симптомы заключаются в расстройстве функции нервной системы и в поражении головного мозга. Свинец, как и другие тяжелые металлы (Cd , Hg), отрицательно влияет на реакцию глазной сетчатки, вызывает ухудшение сумеречного зрения.

Серьезную опасность представляет загрязнение воздуха кадмием. Основными источниками загрязнения служат предприятия черной

металлургии, а также сжигание угля (38%), сжигание нефти (12%), травление Cu (14,6%), травление Pb (10,6%) и т.д. Антропогенный выброс кадмия в атмосферу (7 тыс.т/год) намного превышает поступление его из природных источников (850 т/год).

В дождевой воде содержится 50 мкг/л Cd. Ежедневно с пищей и воздухом в организм взрослого человека поступает около 50 мкг Cd, правда, задерживается всего около 2 мкг/сут, остальное выводится. Хроническое воздействие даже незначительных концентраций Cd может привести к заболеваниям нервной системы и костных тканей, нарушению ферментного обмена, дезорганизации работы почек.

Большую опасность представляет загрязнение воздушной среды соединениями таллия. Так, облысение детей в г. Черновцы в конце 80-х годов оказалось связано с промышленными отходами органических производных таллия.

§ 4.6. СПОСОБЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ

Поступающие в атмосферу загрязняющие вещества разносятся потоками воздуха на большие расстояния, осаждаются на сушу, попадают в водоемы — происходит рассеяние загрязнителей на большие территории. К тому же продукты трансформации первично выбрасываемых в атмосферу веществ могут оказаться гораздо более опасными, чем сами выбросы.

Зачастую антропогенное загрязнение атмосферы происходит из локализованных источников. Это дымовые трубы предприятий, двигатели внутреннего сгорания. В этом случае имеется принципиальная возможность очистки или утилизации газов до их выброса в атмосферу. В случае нелокализованных выбросов с обширной территории (заводы, свалки, жилые массивы, бензоколонки и т.д.) защита атмосферы от загрязнений должна основываться на улучшении организации производства, создании вентиляционных систем с локализацией и очисткой газовых выбросов, совершенствовании технологических процессов и т.д.

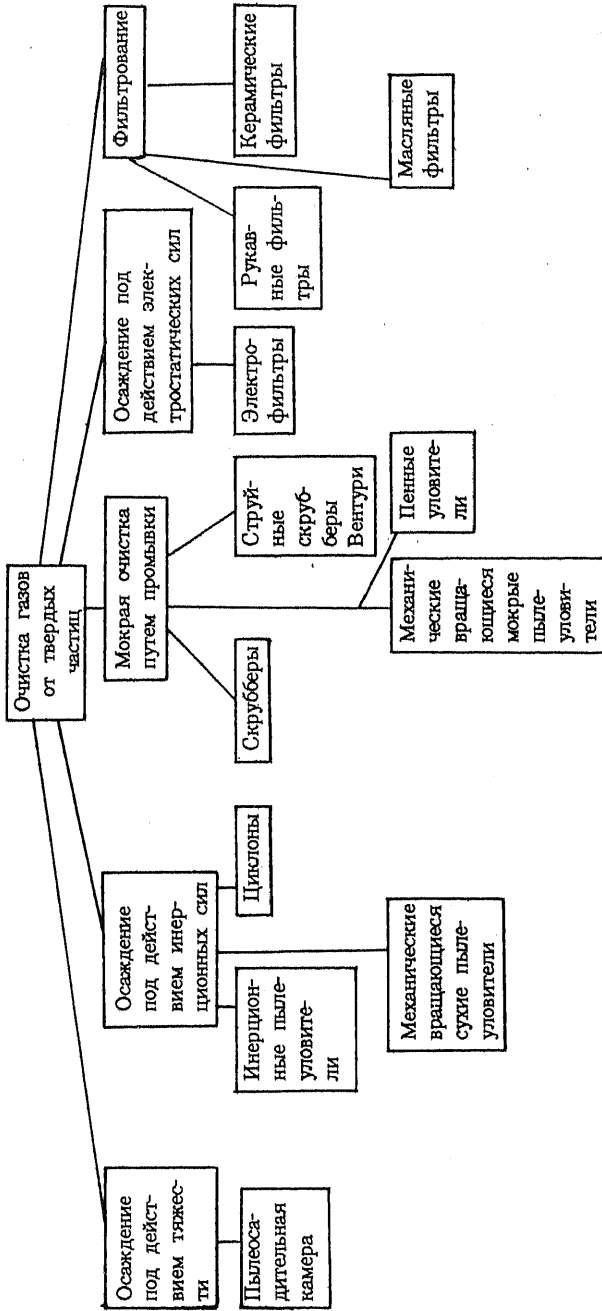
Для защиты атмосферы от загрязнений используют разнообразные методы.

4.6.1. Очистка газов от твердых частиц

Содержание твердых частиц в газовых выбросах некоторых производств приведено в табл. 20.

Существующие способы очистки газов от твердых частиц и применяемые для этой цели установки представлены на схеме 4.

С х е м а 4. Методы очистки газовых выбросов от твердых частиц



Т а б л и ц а 20. Содержание пыли в газах некоторых производств

Источник газовых выбросов	Концентрация пыли, г/м ³
Печи обжига колчедана	2,5-5,0
Концентраторы серной кислоты	6-20
Сажевые печи	20-30
Цементные мельницы	20-50
Цементные сушилки	20-80
Сушилки извести и гипса	5-50
Сушилки хлорида калия	5-20

Осаждение твердых частиц под действием силы тяжести часто применяют для предварительного удаления крупных частиц из газовых потоков. Устройство пылеосадительной камеры, в которой используется гравитационное осаждение пыли, представлено на рис. 8. Запыленный газ в камере разветвляется на параллельные горизонтальные потоки, из которых в процессе прохождения газа через аппарат пыль оседает на полки. Производительность аппарата зависит от сечения камеры и скорости осаждения частиц пыли.

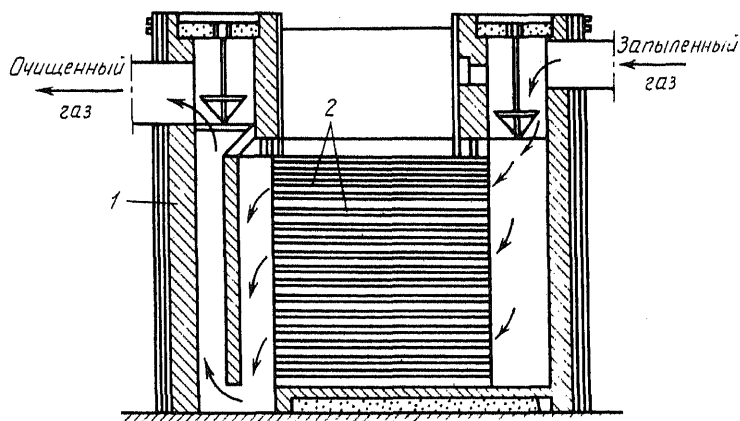


Рис. 8. Пылеосадительная камера:
1 — стенка; 2 — горизонтальные полки

В инерционных пылеуловителях осаждение пыли достигается за счет резкого изменения направления газового потока. Из аппаратов данного типа широко применяют жалюзийные золоуловители (рис. 9).

Рис. 9. Жалюзийный золоуловитель:
 1 — жалюзийная решетка; 2 — соединение потока очищенного в циклоне газа с общим потоком; 3 — циклон

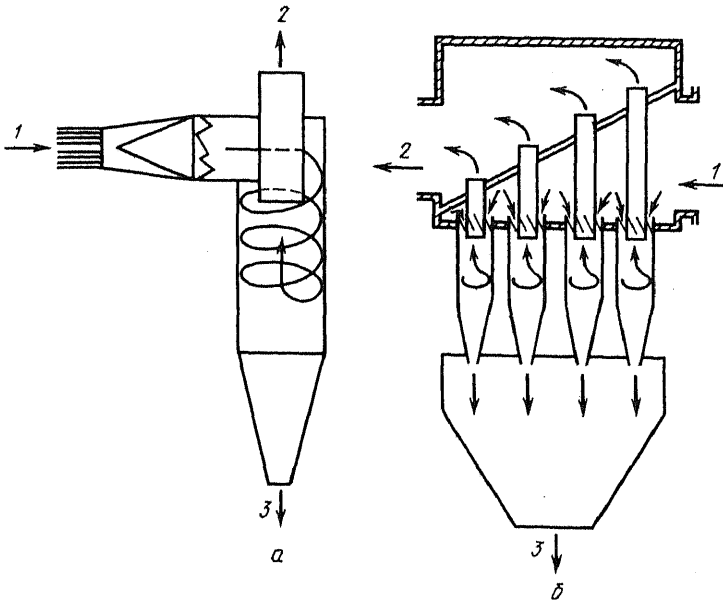
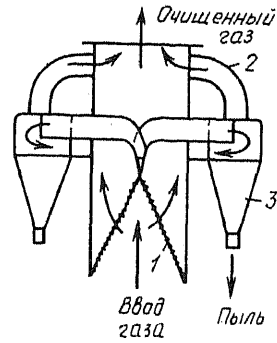


Рис. 10. Циклон (а) и полициклон (б):
 1 — ввод воздуха (дыма); 2 — выход; 3 — твердые частицы (пепел)

Жалюзийная решетка делит поток газа на две части, из которых одна, основная, обеспыливается и проходит через верхнюю часть аппарата, а другая, меньшая по объему, обогащается пылью и отсасывается из аппарата через циклон. При температуре газов до 450°С применяют стальные решетки, при 700°С — чугунные решетки, охлаждаемые водой.

Принцип действия центробежных улавливателей (циклонов) заключается в завихрении газового потока в широкой верхней части аппарата

та (рис. 10). Частицы пыли под действием центробежной силы отбрасываются к стенке аппарата и сыплются в коническую воронку. Очищенный газ по центральной трубе выводится из аппарата.

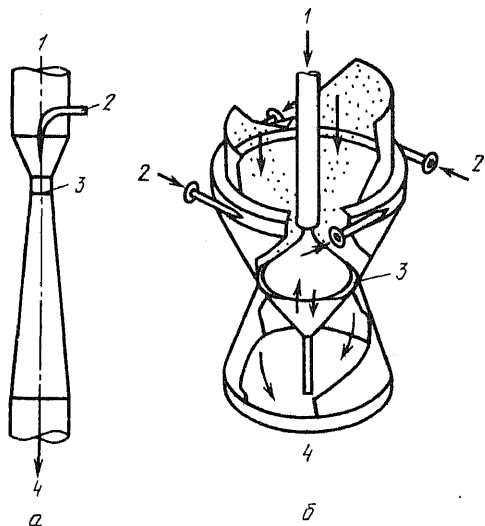


Рис. 11. Скруббер (труба) Вентури: а — схема; б — общий вид; 1 — ввод газа (дыма); 2 — ввод воды; 3 — регулируемое сужение; 4 — выход очищенного газа

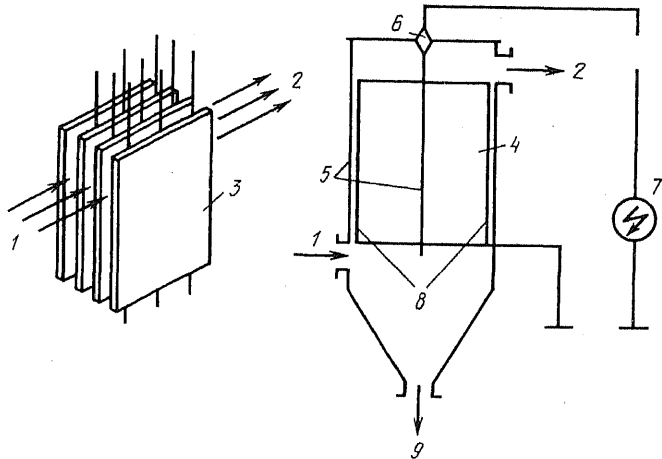


Рис. 12. Схема электростатического фильтра: 1 — ввод газа (дыма); 2 — очищенный газ (дым); 3, 4 — осадительные пластины; 5, 8 — электроды; 6 — изолятор; 7 — генератор электричества; 9 — твердые частицы (пыль)

В скрубберах Вентури (рис. 11) газовая струя сужается в диффузоре и проходит с большой скоростью (60—150 м/с) через узкую горловину. Быстродвижущийся поток газа используется для дробления жидкости, подаваемой в струю газа по оси потока.

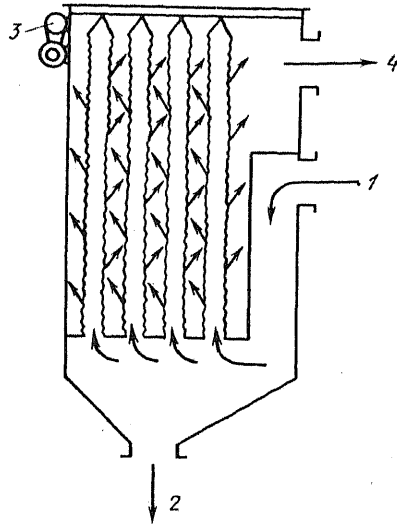


Рис. 13. Схема тканевого фильтра:
 1 — вход; 2 — твердые частицы (пыль, пепел);
 3 — вибратор; 4 — выход

Схема электроосадительного фильтра приведена на рис. 12, а схема тканевого фильтра — на рис. 13.

4.6.2. Очистка от газовых примесей

При очистке выбросов от газовых примесей используют методы улавливания водорастворимых газов водными и водно-щелочными растворами, а также методы дожигания и каталитических превращений примесей. С применением каталитических методов осуществляют:

1. Окисление примесей до CO_2 и H_2O (углеводородов, спиртов, других органических веществ).

2. Окисление примесей (хлорорганических веществ, SO_2 , оксидов азота) в ценные продукты с получением соответственно Cl_2 , H_2SO_4 , HNO_3 .

3. Восстановление примесей в безвредные продукты (например, NO в NO_2).

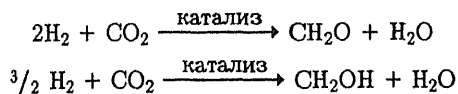
4. Восстановление примесей в ценные продукты (например, SO_2 в S).

5. Разложение примесей до безвредных продуктов.

Немаловажное значение имеет очистка газовых выбросов от *диоксида углерода* — наиболее крупнотоннажного загрязнителя атмосферы. Ведется интенсивный поиск методов утилизации CO_2 (в помощь природному фотосинтезу) с целью получения продуктов его восстановления (низших углеводов).

Синтез органических веществ из CO_2 и H_2O тесно связан с проблемой разложения воды на O_2 и H_2 . По оценкам специалистов, будущее за водородной энергетикой, поскольку водород может быть использован и как химический реагент-восстановитель и как топливо для двигателей внутреннего сгорания.

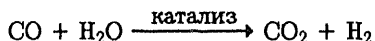
При наличии дешевого H_2 (например, при развитии солнечной энергетике) утилизация CO_2 открывает возможность каталитического синтеза в качестве вторичного сырья формальдегида или метанола:



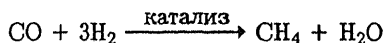
Метанол рассматривается как удобный источник энергии и химическое сырье, так как его легко хранить, транспортировать и использовать. В недалеком будущем водород как носитель энергии и метанол как вторичное сырье займут важное место и послужат синтетическими заменителями природного газа и нефти.

В настоящее время методы утилизации CO_2 еще не совершенны и малоэффективны для широкого применения их в химической технологии.

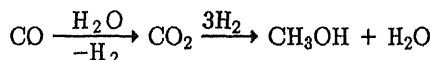
Гораздо лучше дела обстоят с очисткой газов от *монооксида углерода*. Процесс очистки газовых выбросов с высоким содержанием CO основан на реакции водяного пара с CO в присутствии железа в качестве катализатора:



При низком содержании CO ($\lesssim 2\%$) более эффективен каталитический процесс метанирования:



С применением медного катализатора CO в смеси с O_2 может быть восстановлен до метанола:



Монооксид углерода может быть использован для синтеза многих алифатических углеводородов, спиртов и других кислородсодержащих соединений.

Зачастую при очистке газовых выбросов от CO стоит задача не

утилизации, а как можно более полного удаления CO из газовой смеси.

Схема установки для дожигания CO представлена на рис. 14.

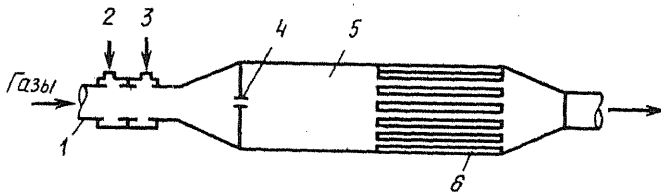


Рис. 14. Схема установки для дожигания оксида углерода:
1 — газоход; 2 — ввод природного газа; 3 — ввод воздуха; 4 — запальная свеча; 5 — камера дожигания; 6 — теплообменник-утилизатор теплоты

Отработанные газы, содержащие 9—16% CO , поступают в установку по газоходу 1. С целью повышения содержания горючих компонентов к очищаемому газу через специальные устройства 2, 3 добавляются природный газ и воздух. Газовая смесь зажигается от горелки 4 и сгорает в камере 5 при 900°C . Горючие газы проходят через теплообменник 6 и через трубу выбрасываются в атмосферу.

Каталитическое сжигание CO при атмосферном давлении может быть осуществлено также на установке, схема которой приведена на рис. 15. Газы, содержащие CO , поступают в установку по трубе 2 за счет перепада давления, создаваемого вентилятором 4. К этим газам через патрубок 1 добавляется природный газ, количество которого зависит от требуемой температуры для поджига газовой смеси. Подогрев газов происходит при помощи горелки 3 и за счет подсоса через заслонку 7 части горячих газов, прошедших через слой катализатора 6. Подогретые до $340\text{--}350^\circ\text{C}$ газы проходят через вентилятор и под напором проталкиваются через контактный слой катализатора, окисляясь кислородом воздуха.

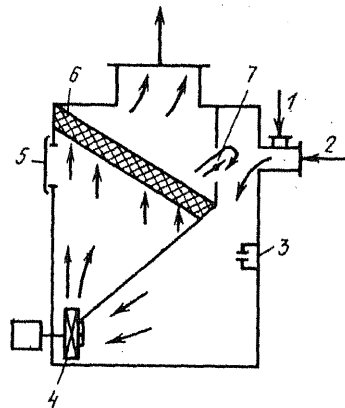
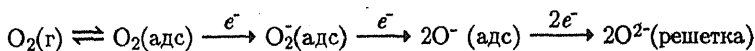


Рис. 15. Схема установки для каталитического окисления CO в составе отходящих газов:
1 — подача природного газа; 2 — вход очищаемого газа; 3 — горелка для подогрева при пуске; 4 — вентилятор; 5 — люк для осмотра; 6 — контактный слой; 7 — заслонка

Для нейтрализации отработанных газов могут быть использованы катализаторы разных типов: одни предназначены для окислительного дожигания CO и углеводородов до CO₂ и воды; другие восстанавливают с помощью CO оксиды азота:



Гетерогенное окисление CO и углеводородов кислородом осуществляется в адсорбционном слое на поверхности катализаторов (Pt, Pd, NiO, CuO, Co₃O₄). Лимитирующей стадией при окислении CO служит активация адсорбированного кислорода. При адсорбции O₂ на поверхности металлов и оксидов образуются различные формы поверхностно-связанного кислорода:



Радикалы O₂⁻ обычно стабильны на поверхности катализатора вплоть до 300°C, поэтому образование O⁻(адс) происходит медленно и служит лимитирующей стадией при окислении CO.

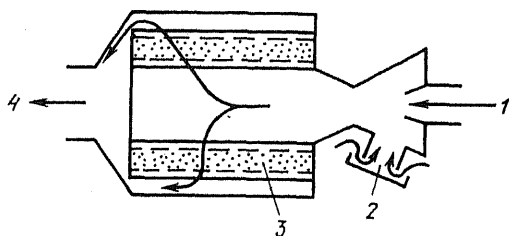


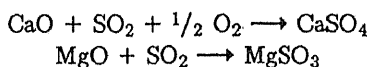
Рис. 16. Нейтрализатор (каталитический газоочиститель) выхлопных газов: 1 — вход газа из выхлопной трубы; 2 — воздух; 3 — катализатор; 4 — очищенный газ

В настоящее время все автомобили, выпускаемые в США (около 10 млн.шт. в год), в обязательном порядке снабжаются каталитическими нейтрализаторами, устанавливаемыми в выхлопную систему двигателя без каких-либо ее изменений и зачастую выполняющими функцию глушителя. Нейтрализатор (рис. 16) представляет собой цилиндр из нержавеющей стали с вмонтированной в него сотовидной керамической сеткой, покрытой платиной, палладием или другим благородным металлом. Он обеспечивает эффективную очистку основных токсичных компонентов в интервале от 150 до 900°C. Газы из выхлопной трубы автомобиля проходят через суженный участок для инъекции атмосферного воздуха, необходимого для дожигания CO и других горючих компонентов смеси. Газовая смесь проходит через цилиндрический слой катализатора, зажатый между сетками, где и происходит каталитическое окисление примесей.

Очистка газов от оксидов азота наиболее эффективно достигается с помощью активированного угля. Обезвреживаются оксиды азота и при

их каталитическом восстановлении до элементарного азота. Катализаторами служат сплавы из металлов платиновой группы (Pd, Ru, Pt, Rh и др.). В качестве восстановителей используют CH_4 , H_2 , CO , NH_3 и др.

Некоторые производства содержат в воздушных выбросах до 4—10% *диоксида серы*, что вполне достаточно для получения серной кислоты. На заводах по производству серной кислоты каталитическое окисление SO_2 до SO_3 при 450—600°С осуществляется не полностью и около 2% SO_2 выбрасывается в атмосферу. Доочистку газовых выбросов от SO_2 производят обычно путем поглощения диоксида серы щелочными растворами или твердыми щелочами с получением серной кислоты, серы или сульфата аммония. С этой целью обычно используют известь CaO или шламы оксидов кальция или магния:



Для поглощения SO_2 часто используют раствор аммиака, а также чистую воду с последующим окислением SO_2 на активированном угле в качестве катализатора с образованием разбавленной (15%) серной кислоты.

Схема очистки газов от диоксида серы представлена на рис. 17. Очищенный горячий газ охлаждают до 100°С и насыщают водяным паром в скруббере Вентури 1. Здесь же происходит обеспыливание газа. Брызги орошающей жидкости задерживаются в циклоне 2, после чего газы проходят через увлажненный водой слой активированного угля 3. При этом диоксид серы адсорбируется, окисляется присутствующим в газе кислородом и превращается в серную кислоту, которая собирается в сборнике 4. Затем с помощью насоса 5 раствор кислоты подают на орошение горячих газов.

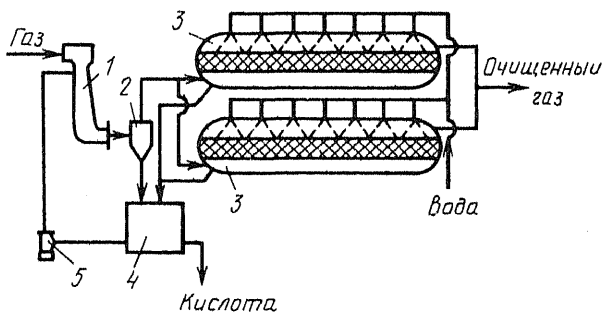
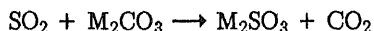
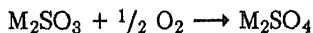


Рис. 17. Схема очистки газов от диоксида серы:
1 — скруббер Вентури; 2 — циклон; 3 — адсорберы с неподвижным слоем адсорбента; 4 — сборник кислоты; 5 — циркуляционный насос

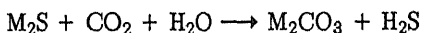
Для поглощения SO_2 и в качестве катализаторов используют также плавленые карбонаты щелочных металлов



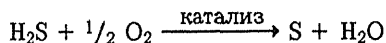
с последующим окислением сульфита:



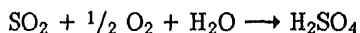
Образующиеся сульфаты и сульфиты восстанавливаются углеродом при 800°C до сульфидов M_2S , которые затем регенерируются с помощью CO_2 и водяного пара:



Образующийся сероводород окисляют затем до элементарной серы (Класс-процесс):

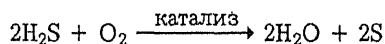


Этот процесс протекает в две стадии. Сначала H_2S частично окисляется кислородом до SO_2 ($300\text{--}350^\circ\text{C}$), затем SO_2 взаимодействует с H_2S при наличии катализатора ($220\text{--}250^\circ\text{C}$), которым служат оксид алюминия и бокситы. Значительное снижение выбросов SO_2 в атмосферу достигнуто за счет разработки и внедрения способа получения серной кислоты методом каталитического жидкофазного окисления диоксида серы при повышенных температурах:



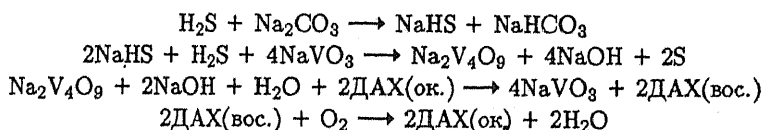
Степень улавливания SO_2 в этом процессе близка к 100%. Метод позволяет производить очистку как бедных газов тепловых станций и предприятий металлургии с содержанием 0,1–1% SO_2 , так и концентрированного (до 100%) диоксида серы.

Сероводород не только содержится в природном газе и нефти, но и образуется в процессе восстановления SO_2 и при газификации угля. Очистка газов от H_2S протекает проще и более полно, чем от SO_2 , и, как правило, достигается это каталитическим окислением H_2S кислородом воздуха после абсорбции водными растворами Na_2CO_3 , K_2CO_3 , NH_3 , $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и др.:



Широкое распространение получил окислительно-восстановительный Стратфорд-процесс с использованием в качестве катализатора ванадата натрия и в качестве сокатализатора — дисульфоантрахинонов

(ДАХ). Реакция осуществляется при абсорбции H_2S раствором карбоната натрия при рН 8,5–9,5:



Несмотря на сложные химические превращения, промышленный Стратфорд-процесс весьма прост. Концентрация H_2S на выходе составляет около 1 млн.^{-1} при концентрации на входе до 1%.

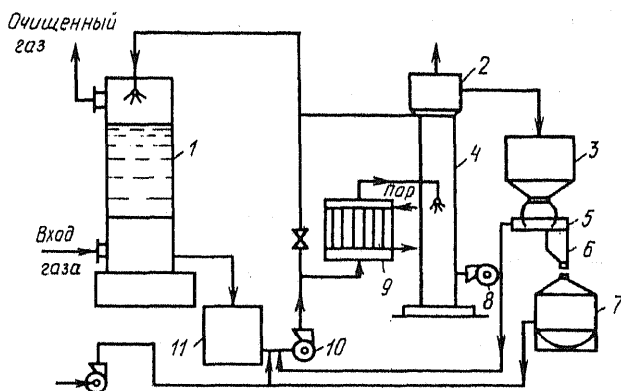
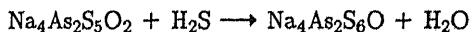


Рис. 18. Схема мышьяково-содового способа очистки газов от сероводорода:

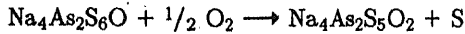
1 — абсорбер; 2 — сепаратор; 3 — сборник вспененной серы; 4 — регенератор; 5 — фильтр; 6 — бункер для сбора серы; 7 — автоклав; 8 — компрессор; 9 — нагреватель; 10 — насос; 11 — бак для раствора

Широкое распространение получил также мышьяково-содовый способ очистки газов от сероводорода (рис. 18). Газ, содержащий сероводород, поступает в абсорбер 1, где орошается раствором тиоарсената. Реакция протекает по уравнению



Насос 10 обеспечивает циркуляцию поглотительного раствора. Очищенный газ из абсорбера отводится в трубу.

Когда рН раствора снижается до 7,8, раствор нагревают в нагревателе 9 до 40–50°С. Горячий раствор поступает в регенератор 4, в который нагнетается воздух из компрессора 8. При этом процесс протекает по уравнению



В процессе регенерации поглотительного раствора воздух является одновременно и окислителем, и флотационным агентом. Выделяемая в процессе сера совместно с пеной и ПАВ поступает в сборник 3 и отделяется на фильтре 5. С фильтра сера поступает в бункер 6. Фильтрат из автоклава 7 возвращают в поток поглотительного раствора.

Для удаления H_2S используются также оксиды железа в виде водной суспензии.

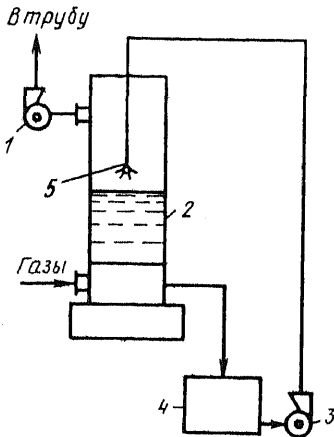
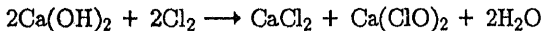


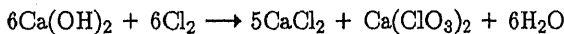
Рис. 19. Схема установки для очистки газов от хлора известковым молоком:
1 — вытяжной вентилятор; 2 — насадочный скруббер; 3 — насос; 4 — бак; 5 — оросительное устройство

циркулярного бака 4 насосом 3 к оросительному устройству 5.

При низкой температуре (20—30°С) протекает процесс



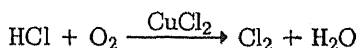
При этом в растворе накапливаются хлорид и гипохлорит кальция. При 80—90°С образуется хлорат кальция:



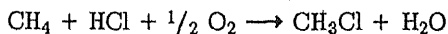
В настоящее время весьма остро стоит проблема утилизации *хлорида водорода*. На практике HCl либо поглощают водой в скрубберах, либо утилизируют, каталитически превращая в Cl_2 :

На аналогичных реакциях основаны и процессы очистки газов от органических сульфидов и тиофена путем предварительного превращения их в H_2S с помощью специальных катализаторов (хромата алюминия, кобальт-молибдена, оксидов цинка и др.).

Для очистки газов от *хлора* чаще всего применяют щелочные растворы, например известковое молоко (рис. 19). Газы, загрязненные хлором, под действием вытяжного вентилятора 1 поступают в скруббер 2. Навстречу потоку газа сверху по насадке стекает известковое молоко. Хлор связывается известковым молоком за счет абсорбции и последующих химических превращений в растворе. Очищенные газы проходят через вентилятор и выбрасываются в атмосферу. Известковое молоко с исходной концентрацией 150 г/л подается из



Перспективным направлением утилизации HCl является окислительное хлорирование метана:



Однако промышленное производство хлорметанов по этому методу не реализовано, так как не найден достаточно эффективный катализатор процесса.

Вредное воздействие на окружающую среду оказывает фторид водорода, образующийся при производстве алюминия, суперфосфатных удобрений и при обжиге глины. Очистка газов от фтора основана на высокой растворимости F_2 и HF в водных и щелочных растворах. Орошение проводят в полых и насадочных скрубберах, в пенных абсорберах и скрубберах с псевдоожиженной твердой насадкой. Схема промышленной установки для очистки вентиляционных газов в цехе по производству HF приведена на рис. 20. Очищаемые газы вентилятором 1 направляют под решетку пенного абсорбера 6. Очищенные газы выводят в атмосферу.

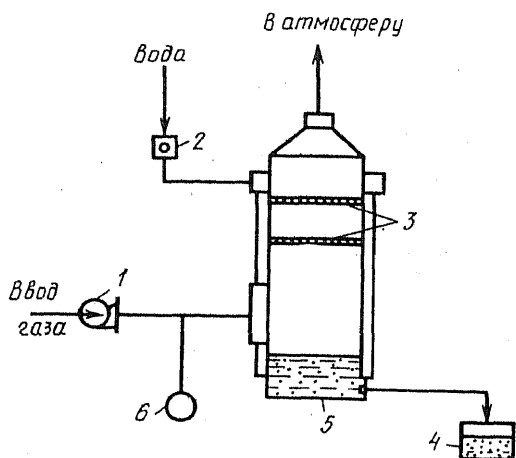


Рис. 20. Схема установки для очистки газов от фторида водорода:

1 — вентилятор; 2 — манометр; 3 — решетки; 4 — ротаметр; 5 — бак для сорбата; 6 — пенный абсорбер

Рассмотренные в данной главе вопросы влияния человеческой деятельности на химический состав и состояние атмосферы охватывают не все факторы отрицательного антропогенного воздействия на окружающую воздушную среду. В то же время со всей очевидностью ясно, что происходящие в атмосфере локальные и глобальные изменения чреваты не только ухудшением здоровья населения, но и представляют серьезнейшую опасность для биосферы в целом. В первую очередь это касается последствий изменения климата, неустойчивости

динамического состояния атмосферы, усиления дозы солнечного УФ-излучения, достигающего поверхности Земли, увеличения приземной концентрации озона, выпадения кислотных осадков, воздушного переноса огромного количества загрязняющих веществ от источников газовых выбросов на большие расстояния с последующим сухим и мокрым осаждением на поверхность растительности, почв, водоемов. Последний процесс служит одним из главных факторов ухудшения состояния почвенных и водных экосистем.

ЛИТЕРАТУРА

Абакумова Г.М., Евневич Т.В., Никольская Н.П. Влияние города на прозрачность атмосферы. — М.: Изд-во МГУ, 1983. — 94 с.

Берлянд М.Е. Прогноз и регулирование загрязнения атмосферы. — Л.: Гидрометеоздат, 1985. — 272 с.

Власенко В.М. Каталитическая очистка газов. — Киев: Техника, 1973. — 199 с.

Гальперин В.И. Защита атмосферы от пылегазовых выбросов горно-химических предприятий. — М.: Недра, 1984. — 117 с.

Грушко А.М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу: Справочник. — Л.: Химия, 1986. — 206 с.

Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. — Л.: Химия, 1985. — 264 с.

Кароль И.Л., Розанов В.В., Тимофеев Ю.М. Газовые примеси в атмосфере: — Л.: Гидрометиздат, 1983. — 192 с.

Кондратьев К.Я. Окружающая среда и климат. — Л.: Об-во "Знание" РСФСР, 1985. — 32 с.

Кондратьев К.Я., Григорьев А.А., Покровский О.М. и др. Космическое дистанционное зондирование атмосферного аэрозоля. — Л.: Гидрометеоздат, 1983. — 216 с.

Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнений вредными веществами химических предприятий. — М.: Химия, 1979. — 344 с.

Ровинский Ф.Я., Егоров В.И. Озон, окислы азота и серы в нижней атмосфере. — Л.: Гидрометеоздат, 1986. — 182 с.

Слейшер В.А. Обезвреживание промышленных выбросов дожиганием. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 167 с.

Шаприцкий В.Н. Защита атмосферы в металлургии. — М.: Металлургия, 1984. — 215 с.

Эльтерман В.М. Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. — М.: Химия, 1985. — 160 с.

ПОЧВЕННЫЕ ЭКОСИСТЕМЫ И ИХ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

За те 400 млн. лет, что жизнь на Земле вышла на сушу, с поверхностью нашей планеты произошли большие изменения: каменистые и глинисто-песчаные пустыни покрылись тонкой оболочкой среды обитания наземных животных и растений. Определяющую роль в формировании этой живой оболочки Земли сыграли фотосинтезирующие растения. Вследствие их деятельности поверхностный слой Земли обогатился органическими веществами, насытился множеством гетеротрофных микроорганизмов, сформировались почвенные экосистемы, дающие пищу для животных. Они же служат основными источниками пищи и для человека. При этом истощение почвенного плодородия неизбежно сказывается на уровне жизни населения.

Как указывалось, в процессе фотосинтеза образуется около 100 млрд.т целлюлозы в год. В качестве же пищи человек использует лишь так называемый хозяйственный урожай — 800—900 млн.т. Это почти в два раза ниже физиологической нормы, иначе говоря, в мире существует значительный дефицит продуктов питания даже по массе. По данным ООН, около трети населения земного шара постоянно испытывает голод. К истощению почвенных экосистем приводит нерациональное использование их в процессе сельскохозяйственного производства. Чтобы полнее представить, какие из антропогенных воздействий наиболее опасны для почвенных экосистем, рассмотрим свойства почв и виды воздействий.

§ 5.1. ПОЧВЕННЫЕ РЕСУРСЫ

Почва — связующее звено между атмосферой, гидросферой, литосферой и живыми организмами и играет важную роль в процессах обмена веществами и энергией между компонентами биосферы. Почва — это средоточие жизни, среда обитания многих живых организмов.

"Дыхание" почвы существенно изменяет состав приземного слоя атмосферы. Почвенная влага, формируясь из атмосферных осадков, в дальнейшем определяет химический состав грунтовых, речных, озерных и в значительной мере морских вод.

Поскольку почва не обладает свойством подвижности, ее необходи-

мо воспринимать как структурно-функциональный биокосный компонент биосферы. Это же свойство определяет бесконечное разнообразие почвенного покрова в пространстве. Гетерогенность и многофазность почв определяет широкий диапазон характерных времен формирования различных компонентов и свойств почв — от 10 до 10^6 лет.

Общая площадь земельного фонда в мире составляет 133,9 млн.км² (14 млн.км² заняты ледниками). Из них так называемых продуктивных угодий — 86 млн. км², из которых 45 млн.км² занимают сельскохозяйственные земли, остальные площади (около 40 млн.км²) занимают леса и кустарники. Площади обрабатываемых земель (пашни, сады, плантации) занимают 15 млн.км², т.е. около 11,2% от всего земельного фонда или лишь 3% от всей земной поверхности.

Другими словами, сельскохозяйственные земли, занимающие $\frac{1}{3}$ земельного фонда, состоят на $\frac{1}{3}$ из обрабатываемых угодий и на $\frac{2}{3}$ из лугов и пастбищ.

В большинстве экономически развитых стран процент распаханых территорий стабилизировался. В экономически слаборазвитых странах и в странах, имеющих пригодные для пашни ресурсы земельного фонда, площади пахотных земель продолжают увеличиваться. В целом с 1940 по 1975 г. площадь обрабатываемых в мире земель возросла почти вдвое (с 8 до 15 млн.км²). В перспективе ожидается увеличение площади освоенных земель до 27—30 млн.км².

Ясно, что только расширение площади пахотных земель продовольственную проблему не решит. Такое расширение не беспредельно. Необходимо решать вопросы повышения продуктивности земледелия на уже освоенных площадях.

В странах бывшего СССР земельный фонд составляет 22,3 млн.км² (табл. 21), из которых сельскохозяйственные угодья занимают 6,08 млн.км². Остальное пространство занято лесами и кустарниками, пастбищами, болотами. Около 57% территории страны относится к холодному поясу. Лишь 10,6% земельного фонда страны (2,34 млн.км²) занято пашнями, приусадебными участками, садами и огородами.

Почвенный покров земельного фонда в странах бывшего СССР исключительно разнообразен. Встречается около 100 типов почв, тысячи видов и разновидностей.

В табл.22 представлены наиболее распространенные типы почв в странах бывшего СССР. Видно, что наибольшую площадь (65%) занимают северные почвы. На степные и лесостепные почвы (черноземы, каштановые и серые лесные) приходится всего 15,3%. Пустыни и полупустыни с количеством осадков 200—300 мл/год занимают в нашей стране 15% почвенного покрова. Используются эти почвы в основном под пастбища.

Т а б л и ц а 21. Земельный фонд в мире и в СССР в млн.км² на 1975 г.

Земли	в мире	в СССР
Площадь	148	23
Земельный фонд	133,9	22,3
Сельскохозяйственные:	45	6,08
пашни, сады	15,1	2,34
сенокос	-	0,46
пастбища	-	3,27
орошаемые земли	2,6	0,17
осушенные земли		0,14
Леса и кустарники	40	8,07
Болота	-	1,16
Олени пастбища	-	3,43

Т а б л и ц а 22. Типы почв в СССР

Тип почвы	Процент площади почвенного покрова
Северные почвы:	
подзолистые и мерзлотно-таежные	41,9
тундровые и арктические	15,8
подзолисто-болотные и болотные	7,3
Пустыни и полупустыни (бурые и светло-бурые, солончаки)	15
Степные и лесостепные почвы:	
черноземы	8,2
каштановые	3,9
серые лесные	3,2

В лесостепной и степной зонах сосредоточено около $\frac{3}{4}$ (72,5%) всех пахотных площадей бывшего СССР. Сельскохозяйственные угодья здесь занимают 60—80% земельного фонда, а пашни — 40—50%, достигая в черноземных районах 80%. Это почвы, плодородие которых славится во всем мире: "русский чернозем — кормилец России".

Большую роль в расширении пахотных земель в странах бывшего СССР сыграло освоение целинных и залежных земель в 1954—1960 гг. За эти годы в Казахстане, Сибири, Поволжье и Приуралье освоено под пашню более 0,4 млн.км² черноземных, каштановых и серых лесных почв.

Сейчас в странах СССР около 20% площади пашни сильно поражены эрозией (см. следующий раздел), около 30% — солончатых и засоленных (малопродуктивных), около 30% с кислой реакцией, 5% заболоченных. Лишь 13—15% пашни не нуждаются в мелиоративных или почвозащитных мероприятиях.

Потери почвенного покрова во всем мире велики. Общая площадь почв, разрушенных за всю историю человечества, достигла 20 млн. км², что намного превышает площадь всей пахотной земли, используемой в настоящее время. В результате застройки, производства горных работ, опустынивания и засоления почв мировое сельское хозяйство ежегодно теряет 50—70 тыс. км². Сейчас в мире используется около 70% пригодных для сельского хозяйства земель. С одной стороны, продолжается интенсивное освоение новых земель, в основном за счет вырубки лесов, с другой — происходит широкомасштабное опустынивание почв. Леса планеты сейчас исчезают со скоростью 20 га/мин. Площадь тропических лесов — основных производителей O₂ в земной атмосфере — сокращается ежегодно на 1%.

Понятно, что сохранить почву можно лишь на определенных экологических принципах — за счет проведения таких мероприятий, как севооборот, культурная обработка земель, устройство ветрозащитных заслонов, использование соответствующих удобрений в необходимом и достаточном количестве в нужное время с применением соответствующих методов. Что касается антропогенного загрязнения почвенных экосистем, оно связано как с отходами промышленного производства, так и с широким, зачастую недостаточно контролируемым и экологически обоснованным применением пестицидов и химикатов.

§ 5.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПОЧВЕННОГО ПЛОДОРОДИЯ

В почве постоянно и одновременно протекают химические, физические и биологические процессы. Немаловажную роль здесь играют процессы ферментативного и каталитического окисления, восстановления и гидролиза. В результате почва обогащается необходимыми неорганическими и органическими веществами, происходит химический круговорот веществ — сущность развития почвы, ее плодородия.

Под *плодородием* понимают свойство почвы удовлетворять потребности растений в элементах питания и воде, снабжать корневые системы необходимым количеством воздуха и теплоты, обеспечивая тем самым нормальную жизнедеятельность растений.

Важное значение для осуществления почвенных процессов имеет структура почвы.

Любую почву можно рассматривать как гетерогенную, многофазную систему, состоящую из твердой (минеральный "скелет", органический и биологический компоненты), жидкой (почвенный раствор) и газообразной (почвенный воздух) фаз. Почва представляет собой биоминеральную (биокосную) динамическую систему, находящуюся в материальном и энергетическом взаимодействии с внешней средой и частично замкнутую через биологический круговорот веществ.

Минеральный состав почв складывается в основном из кварца (SiO_2) и алюмосиликатов — оксидов алюминия и кремния ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O}$) в различных соотношениях.

Твердая фаза почв и почвообразующих пород состоит из разноразмерных частиц (педов) — механических элементов. Относительное содержание в почве таких элементов определяет ее гранулометрический состав. В зависимости от размеров частиц различают песчаные, суглинистые и глинистые почвы.

От механического состава почв и почвообразующих пород в значительной мере зависит интенсивность многих почвенных процессов, связанных с превращениями, переносом и накоплением в почве органических и минеральных соединений.

Органический компонент почв представлен гумусовыми веществами, служащими источниками питания для почвенных микроорганизмов и структураторами почв. Гумусообразование происходит в результате превращения органических остатков, поступающих в почву после отмирания растений.

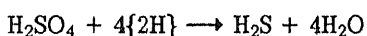
Биологическая составляющая почвенных экосистем представлена зелеными растениями, микроорганизмами и животными. При воздействии организмов на почву в процессе их жизнедеятельности осуществляются важнейшие звенья почвообразования — синтез и разрушение органического вещества, избирательное концентрирование биологически важных микроэлементов, разрушение и новообразование минералов и аккумуляция веществ.

Основная почвообразующая роль принадлежит лесной растительности. Ее биомасса на поверхности суши составляет 10^{11} — 10^{12} т. Остатки растительности поступают на поверхность почвы в основном в виде опада. На втором месте по биомассе почвообразующих зеленых растений — травянистая растительность (10^{10} — 10^{11} т). При этом биомасса корневой обычно превышает биомассу наземной части травянистой растительности.

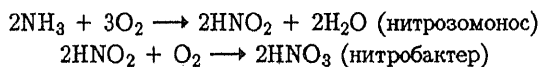
В формировании плодородия почв важнейшая роль принадлежит почвенным микроорганизмам. Здесь обитают в большом количестве бактерии, микроскопические грибы и водоросли. Общее число микроорганизмов в почве исчисляется миллиардами в 1 г. Микрофлора

почвы по объему составляет около 0,1% ее объема, 7—10 т на 1 га или в сухом весе примерно 2 т живого вещества на гектар.

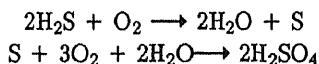
Особенно важную роль в почвенном круговороте веществ играют бактерии. *Гетеротрофные* бактерии разлагают органические остатки до простых минеральных соединений. Они могут быть как аэробными, так и анаэробными. Одни осуществляют процесс аммонификации, другие восстанавливают NO_3^- до N_2 в процессе денитрификации. Бактерии-денитрификаторы (*Pseudomonas*) используют KNO_3 в качестве акцептора электрона от глюкозы. В качестве акцептора электрона может выступать и сульфат. При этом бактерии участвуют в процессе десульфификации:



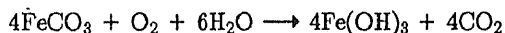
Автотрофные бактерии осуществляют в почве процессы окисления минеральных соединений — продуктов жизнедеятельности гетеротрофов. Например, аэробные бактерии играют роль в процессах нитрофикации:



Широко распространенные в почвах серобактерии окисляют SH_2 , S и тиосоединения до H_2SO_4 (процесс сульфификации):



При участии железooksисляющих бактерий, наиболее распространенных в заболоченных почвах, происходит окисление солей Fe(II):



Эти же бактерии могут окислять и соли Mn(II).

В почве содержится много бактерий-азотфиксаторов: свободноживущих (аэробный азотобактер и анаэробный клубеньков). Клубеньковые бактерии живут в симбиозе с корнями бобовых растений.

На отмирающих органических остатках живут сапрофитные гетеротрофные бактерии и грибы. Микроскопические грибы (плесневые, актиномицеты) в аэробных условиях могут разлагать клетчатку, лигнин и другие стойкие органические соединения, участвуют в минерализации гумуса. Их гифы достигают нескольких тысяч метров на 1 г почвы.

Наряду с бактериями и грибами в почве присутствует большое количество водорослей, в основном в поверхностном слое и на растениях. Так, в 1 г лесной подзолистой почвы встречаются десятки тысяч клеток 10—15 видов водорослей, а в 1 г лесного опада — до 5 млн. клеток.

Плодородие почвы определяется содержанием в ней гумусовых веществ. Эти вещества химически и микробиологически устойчивы. Они являются промежуточными продуктами в процессе образования угля. Получаемые из самых разных источников — угля, торфа, почвы — гумусовые вещества обнаруживают внешне удивительно сходные свойства. Между собой гумусовые вещества различаются по растворимости в водных и спиртовых растворах:



Элементный анализ гумусовых веществ разного происхождения показывает, что содержание С, Н, О примерно одинаково для каждой фракции.

Кислород в составе гумусовых веществ присутствует в основном в виде функциональных групп $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{OCH}_3$ и эфиров. Фракция фульвокислот характеризуется наиболее высоким содержанием кислорода (45%). В гуминовой кислоте кислорода содержится меньше (33%). В гумусовых веществах присутствует как алифатический, так и ароматический углерод. Соотношение ароматического С к алифатическому в гуминовой кислоте гораздо выше, чем в фульвокис-

лотах. Данные ИК- и ЯМР-спектроскопии показывают, что водород в гумусовых веществах находится лишь при алифатическом С. Это свидетельствует о высокой степени замещения ароматических колец в почвенном гумусе.

Помимо Н, С, О гумусовые вещества содержат серу ($\approx 1\%$), а также азот (2—5%). Азот входит в основном в состав аминокрупп.

Гумусовые вещества состоят из молекул различной молекулярной массы. Наименьшую среднюю молекулярную массу имеют фульвокислоты, наибольшую — гуминовые. В силу высокого содержания в составе гумусовых веществ лигандных функциональных групп они обладают высокой комплексообразующей способностью.

Помимо комплексообразующих свойств для гуминовых веществ характерны гидрофобные взаимодействия, в силу чего высокомолекулярные гуминовые вещества в воде нерастворимы и образуют основу органического вещества почв. Так называемые тучные почвы содержат более 10% гумуса, среднегумусовые почвы — 5—7%.

Зрелые гумусовые почвенные горизонты формируются за сотни лет, а минеральные — за тысячи и миллионы лет.

Уменьшение содержания гумусовых веществ в почве приводит к их дегумификации. Этот процесс обусловлен резкой сменой баланса почв по органическому веществу при освоении целинных земель, или при длительной распашке почв без применения органических удобрений, или без посева многолетних трав. Уменьшение количества либо изменение качественного состава поступающих в почву органических остатков приводит к тому, что комплекс почвенных микроорганизмов, приспособленный к естественному круговороту органических веществ, при нарушении баланса начинает использовать гумус почвы. Это продолжается либо до установления нового почвенного экологического равновесия, либо до полной деградации почвы.

Уменьшение содержания органического вещества в почве сопровождается ухудшением ее физических свойств и прежде всего структуры и водопроницаемости, что способствует усилению процессов эрозии, особенно опасной для пахотных земель. Эрозия, в свою очередь, усиливает процесс дегумификации. В процессе дегумификации резко сокращается содержание в почве наиболее ценных зернистых агрегатов размером 1—5 мм.

В общем случае воздействие на почву при сельскохозяйственном использовании может быть сбалансированным — без коренных перестроек почвенного профиля, с севооборотом, с разумным внесением органических и минеральных удобрений, с формированием высокого уровня почвенного плодородия, а может быть экстенсивным — с изъятием органических веществ без их восполнения, с быстрым расхода-

нием естественных питательных ресурсов, с потерей плодородия и физическим разрушением и изменением почвенного профиля.

§ 5.3. ПОЧВА И ВОДА, ЭРОЗИЯ ПОЧВ

Почвенные экосистемы не могут существовать без воды. Практически вся почвенная влага находится в верхнем двухметровом слое. Влажность этого слоя составляет в среднем 10% по массе, что соответствует слою воды толщиной 0,2 м.

Для почвы характерны неоднородность (анизотропия) гидравлических свойств, наличие пор, каналов, трещин, корневых ходов, червоточин и т.д. Электронно-микроскопическое изучение структуры почвы указывает на существование двух типов пор: относительно больших и малых, расположенных внутри структурных почвенных элементов — педов. В этих мелких порах сосредоточена почвенная влага, пассивная в процессе влагопереноса. Поступающая в почву вода переносится через цепочки крупных пор, обходя воду внутри почвенных педов. Потоки воды через крупные поры и трещины создают своего рода каналы, по которым довольно быстро переносятся вода и растворенные в ней вещества. Тем самым часть воды, содержащейся в микропорах внутри педов, оказывается исключенной из активного потока почвенных вод.

В почвенном профиле можно выделить четыре влагоносных слоя: поверхностный, верхний, нижний и грунтовые воды.

Поверхностный слой контролирует инфильтрацию в почву талой воды и осадков, испарения почвенной влаги в засушливую погоду, поверхностный сток воды. Верхний влагоносный слой совпадает с корневой зоной растений. Вода, просачивающаяся в нижний слой, — влага фильтрации.

Для почвенного круговорота воды и влагообмена с сопредельными средами существенное значение имеет время года. В зимне-весенний период преобладает поверхностный сток. В осенний период (от окончания активной вегетации до промерзания почвы) происходит наиболее интенсивно нисходящее перемещение влаги по почвенному профилю. В период летней вегетации растений существенны потери почвенной влаги за счет испарения и транспирации.

Современное сельское хозяйство — важнейший фактор влияния на почвенные экосистемы. Будучи средством производства продуктов питания, почва превратилась в объект интенсивной эксплуатации.

Виды антропогенных воздействий на почвы обширней, чем на другие компоненты биосферы. Вся совокупность воздействий может быть разделена на две группы: воздействия на факторы, определяющие

щие плодородие почв (органический и минеральный состав, баланс по воде), и воздействия на структуру почв.

Одним из наиболее значительных факторов антропогенного воздействия на почву является нарушение баланса по воде (вырубка лесов, поливное земледелие и другие воздействия, снижающие структурную устойчивость почв). Почва полностью попадает под власть воды, которая уже не выводится из нее путем транспирации, а вместе с частицами почвы выносится в русло рек.

Основные причины деградации орошаемых земель: большие потери воды на фильтрацию, строительство оросительных каналов в земле без гидроизоляции, неконтролируемый расход воды, орошение минерализованной водой, бездренажное орошение. В нашей стране к.п.д. оросительных систем составляет 30—40%, т.е. больше половины воды используется не по назначению. Если учесть при этом, что около 80% всего водозабора расходуется на поливное земледелие, то масштабы потерь воды поистине огромны.

Без принятия необходимых защитных мероприятий орошаемое земледелие чревато возможными отрицательными последствиями. Так, при орошении черноземов происходит перераспределение гумуса по почвенному профилю, меняется качественный состав гумусовых веществ. Потери гумуса сопровождаются ухудшением гидрофизических свойств черноземов.

Во многих регионах мира вода является фактором, лимитирующим урожай растений. Соответственно на огромных площадях действуют оросительные системы. В нашей стране площадь орошаемых земель увеличивается ежегодно на 1 млн.га. Однако при нарушении правил строительства или эксплуатации ирригационных систем возникают такие побочные явления, как вторичное засоление, заболачивание земель, деградация почв.

Вторичное засоление представляет собой процесс накопления вредных для растений солей (Na_2CO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , Na_2SO_4 , NaCl и др.) в верхних слоях почвы и бессточных низменностях. Этот процесс ежегодно превращает в разных странах мира сотни тысяч гектаров поливных земель в бесплодные.

Засоление происходит из-за того, что грунтовые воды минерализованы и их поднятие при орошении сопровождается накоплением солей в почвенном профиле. Наиболее токсично содовое засоление. Оно вызывает резкую смену pH почвенного раствора (увеличение до 9—11), повышает лабильность органического вещества, ухудшает структурное состояние почв.

Для орошения пригодны воды с концентрацией солей до 1 г/л. Особенно нежелательно присутствие в поливной воде Na_2CO_3 . Вода

большинства рек, используемых для орошения, содержит 0,2—0,3 г/л солей.

При поверхностном способе орошения скорость подъема уровня почвенно-грунтовых вод достигает 1 м/г, при дождевальном орошении — 0,3—0,7 м/г. Фактически при поверхностном способе орошения через 8—10 лет грунтовые воды поднимаются до критического уровня (1,5—2,5 м), вызывая засоление, солонцевание и заболачивание почвы.

Избежать многих из перечисленных отрицательных последствий орошаемого земледелия можно на основе применения более современной технологии с использованием закрытых трубопроводов, дождевания малой интенсивности, дренажа грунтовых вод, кондиционирования оросительных вод и т.д. При орошении необходима высокая культура земледелия, строгое соблюдение технологических норм, учет влажности почв.

Большие масштабы потерь продуктивных сельскохозяйственных угодий связаны с затоплением и подтоплением земель при строительстве равнинных водохранилищ. Как правило, при этом под затопление попадают наиболее ценные пойменные земли.

Одним из факторов, разрушающих почвенный покров, является эрозия почв. Эрозия — это явление разрушения и сноса почв и рыхлых пород потоками воды и ветра. Соответственно бывает ветровая и водная эрозия. Эрозия уносит с полей биогенов P, K, N, Ca, Mg (вместе с водой и почвенными частицами) гораздо больше, чем их вносятся с удобрениями. Кроме того, разрушается структура почвы. Продуктивность почв, подверженных эрозии, снижается на 35—70%.

То, что смывается или выдувается при естественной эрозии в течение столетий, антропогенная эрозия уносит в самые короткие сроки. Разрушение верхнего плодородного слоя почвы эрозией происходит быстро, тогда как для естественного восстановления слоя почвы в 25 см требуются сотни и тысячи лет. При обычном (поперек склона) вспахивании почвы за счет смыва за год теряется плодородие почвы, восстанавливаемое в естественных условиях за несколько десятков лет.

Резко возросшие темпы почвенной эрозии увеличили твердый сток рек. Устья рек и бухты заносятся наносами. За последние 50 лет эрозионный вынос твердых частиц в моря и океаны возрос в 10 раз.

Ускоренная *водная эрозия*, связанная с деятельностью человека, подразделяется на поверхностную и овражную. Поверхностная эрозия характерна для пологих склонов и происходит за счет равномерного смыва почвы. К поверхностной эрозии приводит в основном разрушение почвенных агрегатов крупными каплями дождя или дождевальных установок.

Овражная эрозия возникает там, где рельеф местности способствует

скоплению поверхностно стекающей воды за счет резкого увеличения крутизны склона.

На процессы эрозии оказывают влияние характер почвообразующих пород, тип почвы и ее структура, а также степень покрытия ее растительностью. В обогащенной органическим веществом и структурированной почве поверхностный сток легче переводится во внутрипочвенный и эрозия проявляется менее эффективно.

По мере смыва структурного и обогащенного гумусом верхнего слоя почвы обнажаются горизонты, для которых характерны меньшая влагоемкость и меньшая устойчивость против размывающего действия воды.

Одним из главных мероприятий по борьбе с эрозией является задержание на полях талых и дождевых вод. Рекомендуются также такие естественные методы защиты от эрозии, как посевы многолетних трав, сомкнутый растительный покров, севообороты. Растительный покров закрепляет почву корневой системой, создает дополнительные поры и способствует переводу поверхностного стока во внутрипочвенный. Растительность обогащает почву органическими веществами и структурирует ее, что также способствует ослаблению водной эрозии. Кроме того, растительность защищает почву от механического воздействия капель дождя, уменьшает скорость поверхностного стока.

Особенно необходима противозерозионная защита на пойменных землях. Так, в центральных областях России площадь пашни на пойменных территориях занимает 30—40%.

Ветровая эрозия (дефляция) почв характерна для районов недостаточного увлажнения, высоких температур. Способствует ей засуха в сочетании с сильными ветрами. Настоящим бедствием становится пыльная буря, выносящая вместе с посевами до 20 см слоя почвы. С другой стороны, повседневная ветровая эрозия медленно, но методично разрушает почву.

В основном защита от эрозии сводится к организационно-хозяйственным и агротехническим мероприятиям. В последнее время находят применение полимеры-структурообразователи и закрепители грунта. Эти полимерные покрытия должны быть достаточно пористыми, проницаемыми для корней растений, не содержать токсичных веществ.

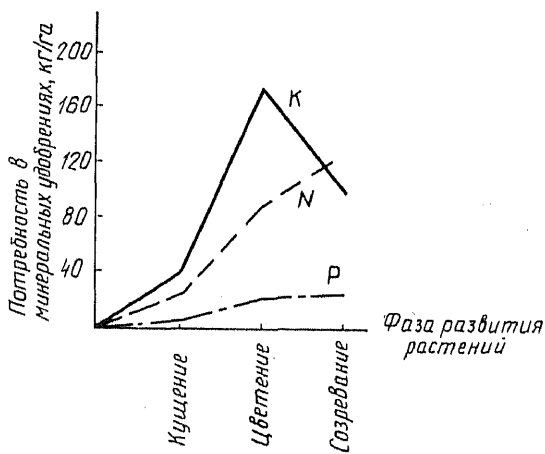
§ 5.4. ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ

Важным фактором антропогенного воздействия на почвенные экосистемы является применение минеральных удобрений. С ними в большей мере связывают успехи современного сельского хозяйства. Около $\frac{2}{3}$ урожая сельскохозяйственных растений человек использует

для своих нужд и в итоге в почву возвращается меньше биогенных элементов, чем было накоплено биомассой растений. В идеале, если исходить из требования сохранности почвенных экосистем при изъятии урожая, на поля необходимо вносить эквивалентное количество биогенных элементов. Если при этом исходить из нормы по 9 кг N, P₂O₅ и K в год на человека, то при норме применения удобрений 100 кг/га следует вносить на поля планеты ежегодно по 150 млн.т N, P и K. Количество применяемых удобрений в нашей стране неуклонно растет: за 20 лет (с 1965 по 1985 г.) оно возросло почти в четыре раза. Только в 1984 г. сельское хозяйство получило более 23 млн.т минеральных удобрений.

В действительности не все вводимые в почву удобрения достигают растений, многое теряется, выносится в водные объекты.

Особенно остро стоит проблема применения азотных удобрений. Дело в том, что почвенная экосистема истощается по запасам питательных веществ, если связанные формы азота и органические вещества в виде пищевых продуктов изымаются из круговорота веществ со скоростью, превышающей скорость восстановления гумуса. Истощение почвы приводит к сокращению ее плодородия и снижению устойчивости против эрозии. При недостатке азота тормозится синтез белков, ферментов, хлорофилла, а значит, и углеводов. Особенно необходим азот для образования новых клеток.



Как видно из рис. 21, азот потребляется молодыми растениями в течение вегетационного периода неравномерно. До стадии кущения потребности во всех биогенах намного меньше, чем в процессе роста растений. Избыточное содержание азотных удобрений в почве приводит к отрицательному воздействию на растения. Так, при дозе 150 кг/га наблюдалось полегание посевов озимой пшеницы, понижалась урожайность. При дозах порядка 200 кг/га снижается процент прорастания семян.

Рис. 21. Динамика потребления биогенных элементов в период вегетации растений

Избыточный азот в почве накапливается обычно в форме нитрата. Поскольку в этой форме азот почвой не сорбируется, он легко вымывается почвенными водами, причем от 20 до 40% его поступает в грунтовые воды и близлежащие водоемы.

Резкое увеличение применения азотных удобрений приводит к непропорциональному росту урожая. Так, в США 5-кратное увеличение количества применяемого минерального азота привело лишь к 20%-ному приросту урожая зерновых культур (табл. 23).

Т а б л и ц а 23. Сравнение средней урожайности зерновых культур США с количеством применяемых удобрений

Год	Количество азотных удобрений, тыс.т	Урожайность, ц/га
1948	10	36
1958	100	50
1965	500	60

Сейчас в мире в почвы вносится ежегодно 54 млн.т азотных удобрений в год, в странах бывшего СССР — 10 млн.т/год. Ежегодный избыток связанного азота в биосфере составляет 9 млн.т.

Нарушению естественного баланса по азоту способствует переход от пастбищного скотоводства к индустриальному — животноводческим комплексам. Соответственно сокращается возврат органических веществ и азота в почву вместе с продуктами жизнедеятельности животных. В то же время очистка и утилизация сточных вод животноводческих комплексов от биогенных форм азота — сложная проблема. Так, типовой животноводческий комплекс на 108 тыс.голов свиней или на 35 тыс. крупного рогатого скота по количеству физиологических отходов эквивалентен городу с населением в 250—350 тыс. человек. В жидкой фракции животноводческих отходов содержится много труднорастворимых белковых соединений, а общее содержание азота достигает 4 г/л.

Неконтролируемым источником поступления соединений азота в почвенные экосистемы является промышленность по производству азотных удобрений. Промышленные выбросы достигают 50% продукции. С осадками в почву поступает в год в среднем около 10 кг N/га, тогда как локально вблизи от предприятий это количество может быть гораздо выше.

Пересыщение почвы соединениями азота происходит и за счет биологических источников — при многократных посевах сои и других бобовых культур (вместо удобрений).

Повышение содержания нитратов в почве и соответственно в сельскохозяйственных растениях и питьевой воде приводит сразу к нескольким отрицательным последствиям.

При попадании нитратов в организм человека происходит их восстановление до нитрит-ионов, которые переводят гемоглобин в метгемоглобин. Возникает болезнь под названием метгемоглобинемия. Отравление 20% гемоглобина приводит к сердечной недостаточности, а 80% — к смерти.

В кислой среде нитриты реагируют со вторичными аминами, образуя нитрозоамины, многие из которых канцерогенны для органов пищеварения и выделения. Опухолевое действие нитрозоаминов обнаружено в 1956 г. Сейчас ежегодно публикуется около 1500 сообщений по раковым заболеваниям, индуцированным нитрозоаминами. Считается, что не менее 5% злокачественных опухолей возникает из-за повышенного содержания нитратов в пище.

Кроме того, азотные удобрения стимулируют образование в продукции сельского хозяйства микотоксинов, которые также могут приводить к раковым заболеваниям.

Суточное потребление азота с пищей в виде нитратов не должно превышать в рационе человека 200 мг, а нитритов — 10 мг. В питьевой воде не должно содержаться более 20 мг NO_3^- в 1 л.

При накоплении нитратов качество сельскохозяйственной продукции резко ухудшается. Теряется устойчивость овощей и фруктов к длительному хранению, снижаются питательная ценность продуктов и их потребительские качества как промышленного сырья. Например, уменьшается содержание сахара в сахарной свекле.

Влияние азотных удобрений на урожайность и качество растительной продукции происходит не только за счет накопления нитратов непосредственно растениями, но и опосредованно — через почву. Так, при использовании аммиачных форм азотных удобрений происходит потеря гумуса, возрастает его минерализация. Изменяются и микробиологические свойства почвы.

Применение азотных удобрений и их последующая трансформация вызывает повышение содержания N_2O в атмосфере. Всего газообразные потери азота за счет процессов денитрификации в среднем составляют 24% от их суммарного внесения на поля.

Со всей очевидностью дальнейшее наращивание производства и использования азотных удобрений в том виде, в каком это делалось до сих пор, приведет к "заколдованному кругу", в результате которого загрязнение биосферы минеральными формами азота станет критическим. Выход видится в применении гранулированных удобрений про-

лонгированного (в идеале программированного) действия. Гранулы покрывают тонкой полимерной пленкой, которая постепенно разлагается почвенными микроорганизмами. Почвенная влага и растворенные в ней вещества медленно просачиваются через мельчайшие поры полимерной пленки. Регулируя толщину пленки и размер пор, можно "программировать" продолжительность действия гранулированных удобрений, поддерживая необходимую для роста растений локальную концентрацию биогенных элементов в корневой зоне в соответствии с потребностями сельскохозяйственных культур в период вегетации.

Другой выход — в создании сельского хозяйства будущего на базе достижений гидропоники, генетики и селекции.

Помимо азотных удобрений в почву необходимо вносить *фосфаты*. Несмотря на то что почва содержит значительные запасы фосфора, лишь 10—20% его находится в доступной для растений форме. Желательное соотношение N:P:K в удобрениях лежит в пределах 1:1:1—1:2:2,5. При N:P < 1:1 в продуктах накапливаются восстановленные формы азота, что чревато образованием нитрозоаминов. Фосфор в почве необходимо постоянно восполнять в виде минеральных и органических удобрений, так как биологического источника, подобного азоту, для фосфора нет.

Фосфор, как и азот, потребляется растениями с разной интенсивностью разными видами и сортами в разные сроки вегетации и в разных экологических условиях. Фосфаты малоподвижны в почвенной среде, поэтому вносить их необходимо непосредственно в корневую систему. Эффективность использования фосфата из минеральных удобрений меньше, чем азота.

Избыток фосфора нетоксичен для живых организмов. Однако при интенсивном использовании фосфорных удобрений происходит обогащение сельскохозяйственной продукции фтором и мышьяком. Дело в том, что в суперфосфате содержится до 1,5% фтора, являющегося ингибитором ряда ферментов. К тому же вместе с суперфосфатом на каждый гектар пашни в почву вносится 30—300 мг мышьяка.

По мере обработки почвы фосфорными удобрениями происходит так называемое "зафосфачивание" почв. При этом фосфор находится в фиксированном, недоступном для растений состоянии и лишь малая доля его вовлекается в биохимический круговорот. Около 5% вносимого на поля фосфора выносится в водоемы.

Помимо азота и фосфора для жизни растений необходим *калий*, особенно на начальных стадиях их развития (см. рис. 21). В период после цветения калий вымывается назад в почву. В силу высокой растворимости солей калия вынос его в сопредельные водоемы велик. В почве калий существует в равновесии между обменной и необменной

формами. Калийные удобрения (KNO_3 , K_2SO_4 , KCl) вносятся, когда запас обменного калия в почве невелик (< 200 кг/га).

Для формирования урожая требуется также *сера* в количестве 10—30 кг/га. Потребность в сере у растений зависит от фазы их развития — максимальная в период цветения. Как правило, серы в почве

достаточно. Она поступает в почву в виде SO_4^{2-} с осадками или в виде SO_2 из воздуха непосредственно в растения (через устьица). При сильном загрязнении воздушной среды SO_2 происходит снижение фотосинтетической активности сельскохозяйственных растений.

Наряду с минеральными удобрениями расширяются масштабы применения *органических удобрений* (навоз, торф, компост). При этом вследствие смыва органических веществ из почвы в воду разрушается водный барьер между человеком и почвой.

Дело в том, что в почве в условиях большого содержания органических веществ обитает большое число патогенных (болезнетворных) микроорганизмов. При смыве в водоемы они быстро погибают из-за нехватки пищи. При обогащении водной среды органическим веществом пищи может оказаться достаточно для возникновения в водной среде очага болезнетворных организмов (грибков, бактерий и др.). Так, в 1965 г. была зарегистрирована новая болезнь — менингоэнцефалит, возникающая у подростков после продолжительного купания в пруду или реке в теплые дни. Возбудителем этой болезни оказалась амеба, обитающая в почве. Питаясь бактериями, циты амебы переходят в активную форму, быстро размножаются в воде и становятся опасными. Таким образом, загрязнение почв и природных вод стирает грань между средами обитания микроорганизмов.

Действительность сейчас такова, что с неконтролируемым стоком с полей выносятся 37% легкоокисляемых органических веществ и 98% колиформных бактерий. Ситуация поистине тупиковая: нехватка продовольствия вынуждает интенсифицировать сельскохозяйственное производство, при этом возрастает загрязнение природной водной среды, возникает опасность заболеваний от употребления некачественной питьевой воды.

Фактически применение минеральных и органических удобрений, как и пестицидов, представляет собой намеренное загрязнение почвенных экосистем и пищевых продуктов и в принципе может и должно быть контролируемым. Наряду с этими загрязнениями происходит масштабное и неконтролируемое загрязнение земель тяжелыми металлами, главным образом соединениями ртути, свинца, кадмия. Связано это с тем, что в золе угля и нефти обнаруживаются почти все металлы зачастую в концентрациях порядка 500 г/т. Экономически оправдано

извлечение из золы некоторых металлов (урана, германия, олова, свинца, кобальта, никеля, цинка). Если учесть, что в настоящее время сжигается ежегодно 5 млрд.т горючих ископаемых, а всего сожжено уже 130 млрд.т угля и 40 млрд.т нефти, то вместе с золой на поверхность Земли поступили миллионы тонн металлов, значительная часть которых аккумулирована в верхних горизонтах почвы. Масштабы столь велики, что именно сжигание ископаемого топлива вызывает преимущественное загрязнение почв металлами. Только свинца ежегодно выбрасывается на поверхность почв от выхлопных газов более 250 тыс.т/год.

Поведение тяжелых металлов в почвах зависит от окислительно-восстановительных условий и pH среды. Миграционная способность Cu, Ni, Co, Zn в восстановительной среде уменьшается на 1—2 порядка по сравнению с окислительной. В кислой среде большинство металлов более подвижны.

Многие металлы являются микроэлементами, необходимыми для нормального протекания процессов жизнедеятельности растений. Опасность представляют их локально высокие концентрации, а также способность некоторых металлов накапливаться в растениях и с пищей поступать в организмы животных и человека.

§ 5.5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ПЕСТИЦИДАМИ

В последние годы развернулась широкая дискуссия по целесообразности применения пестицидов в сельском и лесном хозяйстве.

Пестициды (pestis — зараза, caedo — убивать) — общепринятое собирательное название химических средств защиты растений. Используются они для борьбы с сорняками, вредителями, грибковыми заболеваниями и другими болезнями сельскохозяйственных растений, кустарников и деревьев.

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

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

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

Несмотря на то что в большинстве стран применение ДДТ сейчас запрещено законом и содержание этого вещества в биосфере начало снижаться (период полупревращения ДДТ в окружающей среде 20 лет), ДДТ встречается всюду: в материнском молоке, в жире байкальских тюленей и у пингвинов Антарктиды.

В настоящее время в мире используется около 700 веществ, из которых изготавливается несколько тысяч препаратов пестицидов, обладающих высокой биологической активностью. Широкое распространение в мире получили около 180 пестицидов. Они могут быть сгруппированы по тем или иным признакам. Обычно пестициды классифицируют в зависимости от цели их использования. Наиболее часто применяются: *гербициды* — для борьбы с сорными растениями; *инсектициды* — для борьбы с вредными насекомыми; *альгициды* — для уничтожения водорослей и сорной растительности в водоемах; *фузициды* — для борьбы с грибковыми заболеваниями растений и различными грибами; *дефолианты* — для удаления листьев; *бактерициды* — для борьбы с бактериями и бактериальными болезнями растений; *акарициды* — для борьбы с растительными клещами; *зооциды* — для борьбы с грызунами и др.

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

хлорорганические пестициды — галоидопроизводные алициклических и ароматических углеводородов, углеводородов алифатического ряда;

фосфорорганические пестициды — сложные эфиры фосфорных кислот;

карбаматы — производные карбаминовой, тио- и дитиокарбаминовой кислот;

азотсодержащие пестициды — производные мочевины, гуанидина, фенола.

Пестициды подразделяют по стойкости в окружающей среде или по их способности к биоаккумуляции, но эти свойства — следствие их химической структуры и физико-химических особенностей. Так, наиболее стойкими и одновременно обладающими наиболее выраженными

кумулятивными свойствами являются хлорорганические пестициды. Для них особенно характерно концентрирование в последующих звеньях пищевых цепей. Например, концентрация ДДТ в конечных звеньях пищевых цепей увеличивается по отношению к первоначальным на восемь (и более) порядков величин.

Ассортимент пестицидов, применяемых в нашей стране, насчитывает более 400 наименований, тогда как нормы ПДК экспериментально обоснованы и утверждены лишь для 30 препаратов. Это означает, что экологическое и санитарно-гигиеническое нормирование пестицидов не отвечает темпам химизации сельского хозяйства. Отсюда естественная озабоченность о возможных необратимых экологических последствиях.

Пестициды могут поступать в организм человека при хранении, транспортировке и применении, а также в случае загрязнения воздуха, воды и пищевых продуктов. Некоторые препараты, например дефолиант 2,4,5-Т, применявшийся во Вьетнаме, способны накапливаться в организме человека, вызывая повреждение печени, сходное с раковой опухолью, либо оказывая влияние на наследственность, подобное радиационному воздействию.

Особенностями использования пестицидов в сельском хозяйстве являются их циркуляция в биосфере, высокая биологическая активность, необходимость применения высоких локальных концентраций, вынужденный контакт населения с пестицидными препаратами.

Накапливаясь в почвах, растениях, животных, пестициды могут вызывать глубокие и необратимые нарушения нормальных циклов биологического круговорота веществ и снижение продуктивности почвенных экосистем.

Из 5 млн.т пестицидов, ежегодно применяющихся в мире, 34% используется в Северной Америке, 45% — в Европе, 21% — в других регионах. Масштабы применения пестицидов в странах бывшего СССР приведены в табл. 24.

Для сравнения в США в 1986 г. было применено 1,9 кг пестицидов

Т а б л и ц а 24. Применение пестицидов

Годы	Площадь, млн.га	В среднем на гектар, кг/га	В среднем на душу населения, кг/чел.
1970	103	1,5	0,75
1976-1980	159	1,6	1,0
1981-1985	182	1,9	1,3
1990	205	2,3	1,7

на человека или 3,1 кг/га в зоне применения. В мире в 1986 г. применялось в среднем 0,4 кг пестицидов на человека.

Однако увеличение масштабов использования пестицидов не дает гарантии увеличения урожайности культур. Так, в США, несмотря на 10-кратное увеличение применения пестицидов, ежегодные потери урожая возросли с 8—8,5% в 1951—1974 гг. до 12% в 1980 г. Соответственно резко снизилась экономическая эффективность применения пестицидов.

В России, на Украине, в Казахстане за последние 15 лет урожайность снизилась, несмотря на двукратное увеличение применения пестицидов.

В табл. 25 приведены данные по урожайности зерновых культур в различных странах с 1969 по 1982 г.

Т а б л и ц а 25. Урожайность зерновых культур в странах мира (ц/га)

Страна	Годы				
	1969-1971	1978	1980	1981	1982
США	34,6	40,8	37,7	42,8	44,0
Франция	36,0	46,3	48,5	46,2	50,2
Англия	37,2	46,3	49,5	48,5	54,4
Япония	50,5	61,2	48,4	52,7	53,1
Болгария	30,4	34,2	37,0	40,6	46,7
Венгрия	28,9	44,2	48,1	42,8	51,8
Мексика	15,7	19,0	21,6	22,8	24,2
Среднее в мире	17,7	21,1	21,8	22,5	23,5
СССР	14,7	18,5	-	12,6	15,2

Видно, что многократный рост поставок пестицидов в сельское хозяйство в нашей стране, как и многократное увеличение масштабов применения удобрений, совершенно не коррелирует с ростом урожайности.

Отсутствие выраженной корреляции урожайности зерновых с применением пестицидов может быть связано либо с тем, что подавляемые пестицидами виды не являются фактором, лимитирующим урожайность культур, либо с тем, что применяемые пестициды недостаточно эффективно подавляют численность регулируемых видов. И в том и в другом случае утверждение об исключительной важности использования пестицидов для повышения продуктивности сельского хозяйства необоснованно.

Подавляемые формы составляют в любом агроценозе не более доли

процента от общего числа видов. Поэтому при применении пестицидов поражаются в основном не только объекты подавления, но и множество других видов, не являющихся мишенями действия, в том числе естественные враги и паразиты подавляемых форм.

Только около 3% применяемых фунгицидов и инсектицидов достигают цели. Доля реально работающих гербицидов колеблется от 5 до 40% от применяемого количества.

Пестициды всегда отрицательно влияют на живое население почв, жизнедеятельность которого лежит в основе поддержания почвенного плодородия. В частности, пестициды вызывают депрессию процесса нитрификации.

При использовании гербицидов из-за отсутствия травянистого покрова многократно увеличивается эрозия почвы. Неизбежным последствием применения гербицидов является появление в качестве сорных других видов растений, более устойчивых к действию гербицидов, ранее присутствовавших в незначительных количествах.

Подавляемые виды насекомых и других вредителей быстро вырабатывают резистентность к используемым пестицидам, заставляя применять все более токсичные препараты, все новые и новые пестициды.

Пестициды влияют на насекомых-опылителей. Около 80% цветковых растений опыляются насекомыми и около 20% всех насекомых являются опылителями.

Пестициды влияют на содержание микроэлементов и других веществ в растениях, на способность сельскохозяйственной продукции к хранению, на вкусовые качества и пищевую ценность растений.

Невозможно предусмотреть многообразие ситуаций применения пестицидов. Зачастую практически невозможно и соблюдение необходимых требований их применения.

Использование пестицидов — это один из примеров получения кратковременной прибыли отдельными лицами (ведомствами) за счет долгосрочного ущерба для общества.

В Молдавии отмечается прямая зависимость между территориальной нагрузкой пестицидов и поражаемостью населения туберкулезом, детской смертностью, а также смертностью от цирроза печени и хронического гепатита. Считается, что пестициды, как и радиация, не имеют нижнего порога действия.

В свете этого необходимы переход к поликультуре и щадящей почвообработке с оставлением на поле всех органических остатков, соблюдение принципов экологического соответствия почв (точный подбор возделываемых культур и сортов), разработка экологически обоснованных путей использования земельного фонда с целью сохранения биоты почв и почвенного гумуса. Химические средства защиты

должны быть лишь инструментом экстренного вмешательства при критических ситуациях, но не повседневной практикой.

Вредители возникают не от недостатка пестицидов в среде, так же как головная боль — не от отсутствия в крови анальгина. Говоря словами академика Прянишникова: "Недостаток знаний в области биологии выращиваемых растений и особенностей среды их обитания на каждом конкретном поле невозможно компенсировать избытком пестицидов, удобрений или мелиорацией".

Большие надежды возлагаются на применение различных феромонов и аттрактантов. Разрабатываются и чисто биологические методы защиты растений, основанные на использовании энтомофагов (насекомых, поедающих вредителей), вирусных препаратов и т.д.

Пути защиты почвенных экосистем и населения от загрязнения пестицидами сводятся в основном к решению организационных вопросов. Это умелое сочетание пестицидов с биологическими методами, более экономичное и целенаправленное применение пестицидов за счет использования эмульгированных и гранулированных препаратов, сокращение масштабов авиационного способа внесения, отказ от применения стойких препаратов, соблюдение технологии хранения, транспортировки и внесения пестицидов.

Чтобы грамотно применять пестициды в сельском хозяйстве, необходимо представлять их судьбу в почвенных экосистемах. Эта "судьба" тесно связана с внутрипочвенными микробиологическими процессами и с процессами массопереноса почвенной влаги и воздуха.

До 80% пестицидов адсорбируется почвенным гумусом, вследствие чего время жизни их в почвенном покрове значительно возрастает. В адсорбированном состоянии большинство гербицидов практически не подвергается биоразложению. Адсорбционные свойства почвы зависят от природы глинистых минералов и от содержания почвенного гумуса. Повышение сорбционной емкости почвенных пород по отношению к пестицидам за счет гумифицирования глинистого слоя почвы позволяет сдерживать миграцию пестицидов и продуктов их трансформации в водоемы. С этой целью применяют перегной, торф, бурый уголь, лигнины. Подобные "экраны" особенно необходимы в районах орошаемого земледелия с высокой водопроницаемостью почв.

Из других процессов миграции существенны испарение пестицидов с поверхности почв и просачивание их в грунтовые воды. Восходящее движение пестицидов к поверхности осуществляется за счет конвекции, обусловленной испарением воды. При этом испарение пестицида протекает более эффективно с поверхности влажных почв, чем с поверхности сухих. Проникновение пестицидов в грунтовые воды происходит вместе с нисходящим потоком воды. Через несколько лет

употребления пестициды обнаруживают в воде колодцев глубиной более 50 м.

§ 5.6. УТИЛИЗАЦИЯ И ПЕРЕРАБОТКА ТВЕРДЫХ ОТХОДОВ

Твердые отходы возникают как в результате производственной деятельности, так и при потреблении.

Отходы производства — это остатки исходного сырья и материалов, образовавшиеся в производстве продукции и полностью или частично утратившие свои потребительские свойства, а также продукты переработки сырья, получение которых не являлось целью производственного процесса. Образование отходов без изменения структуры исходного сырья характерно для добычи полезных ископаемых открытым способом, для лесной, деревообрабатывающей, горнодобывающей и угольной промышленности и т.д. В других производствах образование отходов сопряжено с физико-химическими превращениями исходных материалов. В результате наряду с основными продуктами образуются отходы производства и побочные продукты. Это характерно для химической промышленности, черной и цветной металлургии.

Отходами потребления являются различного рода изделия и материалы, которые по тем или иным причинам непригодны для дальнейшего использования. Эти отходы делятся на промышленные и бытовые. К первым относятся, например, металлолом, выходящее из строя оборудование, изделия технического назначения из резины, пластмасс, стекла и т.д.

Отходы производства и потребления, применение которых в народном хозяйстве в настоящее время невозможно или экономически нецелесообразно, принято называть отбросами. Это название условное, так как четкого различия между отходами и отбросами не существует. Пока что технологические проблемы переработки отходов и отбросов решаются недостаточно эффективно. Необходимы дополнительные исследования по превращению большинства отходов во вторичные материальные ресурсы (ВМР).

5.6.1. Переработка твердых бытовых отходов

Бытовыми отходами являются пищевые отходы, изношенные изделия бытового назначения (одежда, обувь и т.п.), тара, бумага и т.д. Бытовые коммунальные отходы представляют собой, попросту говоря, городские свалки мусора. Так, в Москве на свалки ежегодно выбрасывается несколько миллионов тонн твердых отходов.

В отличие от ископаемого сырья состав коммунальных отходов отличается большим разнообразием. В среднем городские коммунальные отходы характеризуются следующим составом (%): бумага — 50 (в

том числе газеты — 12, картон — 11); пищевые отходы — 14; пластмассы — 10; металлы — 9 (в том числе черные металлы — 7,5, цветные металлы — 1,5); стекло, керамика — 9; древесина, зелень — 5; зола, пыль, грязь — 3.

По химическому составу отходы характеризуются следующим содержанием элементов: С — 26,5%, Н — 3,3, О — 21,9, N — 0,5; S — 0,1%. В целом твердые бытовые отходы состоят из трех основных компонентов: органической составляющей (15—50%), инертной части (1,5—40%) и воды (25—60%).

Поскольку городские свалки представляют заметную опасность для окружающей среды, необходима их утилизация. Для переработки твердых отходов применяют различные методы: сжигание в печах при высоких температурах; биологические способы превращения отходов в органоминеральные удобрения (компостирование); пиролиз.

Этими методами можно переработать лишь органическую составляющую коммунальных отходов, которую предварительно необходимо отделить от неорганической составляющей.

При сжигании отходов образуется большое количество летучей золы и различных газообразных соединений, в том числе токсичных. Поэтому мусоросжигающие печи должны быть оснащены системами газопылеочистки и дезодорации. В большинстве случаев коммунальные отходы обладают низкой теплотой сгорания, так что приходится применять дополнительное топливо (жидкое или газовое).

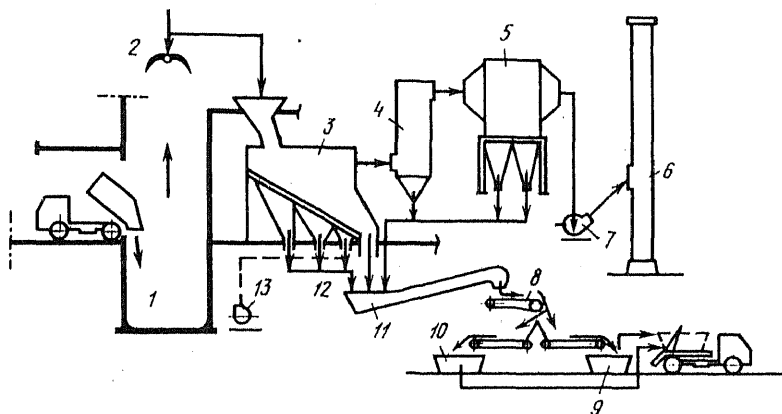


Рис. 22. Схема установки для сжигания твердых отходов:
 1 — мусоросборник; 2 — погружной ковш; 3 — печь для сжигания; 4 — охладитель дыма; 5 — очистка дыма; 6 — дымовая труба; 7 — компрессор для дыма; 8 — электромагнитный сепаратор; 9 — накопитель шлака; 10 — накопитель материала, содержащего железо; 11 — охладитель шлака; 12 — разгрузака шлака; 13 — компрессор для воздуха

Как правило, мусоросжигающие заводы оказываются рентабельными, если они "попутно" вырабатывают пар и электроэнергию. Принципиальная схема установки для сжигания твердых отходов представлена на рис. 22. Здесь отходы поступают сначала в мусоросборник 1, откуда перегружаются с помощью ковша 2 в печь 3. Воздух подается компрессором 13. Шлак и пепел непрерывно выгружаются из камеры сгорания и остывают в охладителе 11. С помощью электромагнитного сепаратора 8 из золы отделяется железо, которое собирается в накопителе 10. Остатки золы складываются в накопителе 9, откуда подаются на дальнейшую транспортировку. Образующийся дым в процессе сгорания охлаждается в охладителе 4, затем очищается на очистной установке 5 и с помощью компрессора 7 выбрасывается в дымовую трубу 6.

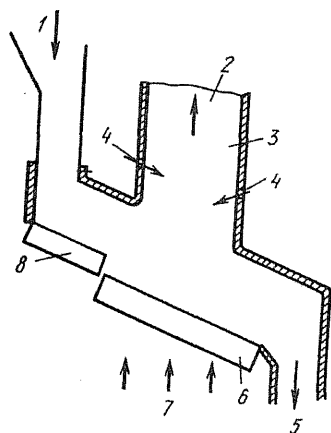


Рис. 23. Принципиальная схема печи сгорания:

1 — ввод твердых отходов; 2 — дым; 3 — камера для горения; 4 — второстепенный воздух; 5 — выход шлака; 6 — горелка; 7 — основной воздух; 8 — держатель отходов

Основной частью установки для сжигания твердых отходов является печь сгорания (рис. 23).

При биологическом способе переработки твердых отходов (рис. 24) их вначале измельчают в измельчителе 1 до определенной степени дисперсности. После этого в емкости 3 полученную массу смешивают с водой для получения коллоидного раствора, который подается затем в ферментеры. Для аэробного окисления полученной смеси активным илом используют аэротенк.

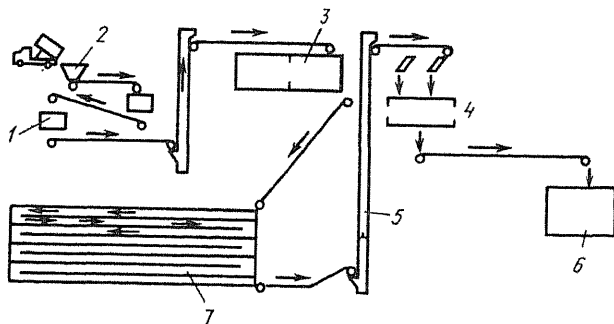


Рис. 24. Схема установки для биологической переработки твердых отходов:

1 — измельчитель; 2 — твердые отходы; 3 — раствор мелассы; 4 — сушилка; 5 — транспортер; 6 — пресс для брикетирования; 7 — аэротенк

При анаэробной ферментации используют метанотенки с попутным получением биогаза. Твердый остаток, который не поддается биологическому разрушению, поступает в сушилку 4 и затем брикетруется на прессах 6.

Если в твердых отходах содержится большое количество целлюлозы, они могут подвергаться гидрогенизации с получением бензина (выход достигает 13%) либо ферментативному гидролизу с образованием метилового и этилового спиртов.

При компостировании отходов органическую массу сбрасывают в барабанных аппаратах или на воздухе в специальных штабелях при непрерывном ворошении. Штабелирование дешевле, но может сопровождаться выделением неприятного запаха.

При пиролизе, который проводится в закрытых реакторах без доступа воздуха (рис. 25), получается твердый осадок, а образующиеся газообразные и жидкие продукты сжигают с целью регенерации теплоты.

Трудности практического осуществления пиролиза связаны с изменением состава исходного сырья, что сказывается на протекании

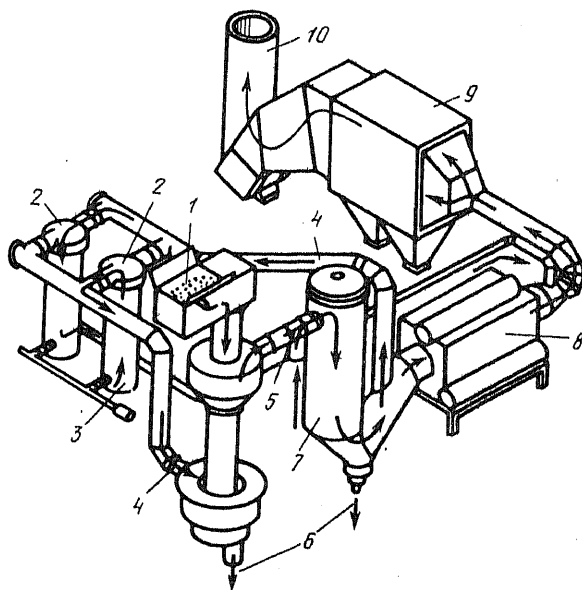


Рис. 25. Схема установки по пиролизу твердых отходов:
 1 — погрузка твердых отходов; 2 — башня воздухозабора; 3 — первичный воздух; 4 — горячий воздух; 5 — вторичный воздух; 6 — шлак; 7 — камера пиролиза; 8 — генератор пара; 9 — очистка дыма; 10 — дымовая труба

технологического процесса и приводит к вредным выбросам в атмосферу.

Неорганическую часть отходов отделяют от органической на стадии сепарации, а затем после разделения на фракции направляют на переработку: добавляют как составляющую часть в шихту сталеплавильных и стекольных печей или печей для выплавки вторичных цветных металлов; измельченную керамику направляют для производства строительных материалов и т.д.

Таким образом, имеется принципиальная возможность полной утилизации коммунальных отходов, т.е. создание безотходного городского хозяйства. Однако на практике все еще большая часть отходов отправляется на свалки. Причина — большие затраты на переработку отходов. Так, в США захоронение отходов обходится в 2,57 долл. за тонну, тогда как пиролиз обходится в 5,42 долл./т, компостирование — 6,28 долл./т, сжигание с получением электроэнергии — в 8,97 долл./т.

Для расширения масштабов переработки отходов необходима разработка новых высокоэффективных химико-технологических процессов их биологической переработки и пиролиза. Большое значение имеет удешевление и повышение эффективности сепарации, так как при достижении однородности состава разделяемых фракций можно существенно повысить эффективность дальнейшей переработки отходов.

5.6.2. Утилизация технологических твердых отходов

Технологические отходы наиболее характерны для рудодобывающей и химической промышленности. Большой объем твердых отходов, значительная часть которых содержит ценные компоненты, обуславливает необходимость их утилизации с целью возврата в сферу производства. Пока что ни один из видов крупнотоннажных отходов химической промышленности, черной и цветной металлургии, угледобывающей и деревообрабатывающей промышленности не отнесен к категории товарной продукции соответствующей отрасли. Это означает, что предприятия не отвечают за состав отходов и другие параметры, от которых зависит технология их дальнейшей переработки.

Как указывалось выше, все виды производственных отходов можно разделить на вторичные материальные ресурсы, которые доступны дальнейшей переработке, и на отходы, переработка которых нецелесообразна. Фактически любые отходы можно рассматривать как продукты незавершенного производства, образование которых в процессе добычи и переработки сырья обусловлено недостаточным уровнем развития технологии. Для комплексной переработки сырья необходи-

мо знание физико-химических свойств отходов и их изменения в процессе хранения. Так, многие виды отходов, например шлаки, претерпевают существенные изменения в процессе их хранения. Возможность использования этих отходов в качестве ВМР меняется во времени и нуждается в дополнительном анализе.

Из всего многообразия отходов и побочной продукции химической промышленности в номенклатуру ВМР включено около 120 видов, имеющих промышленное значение. Приведем примеры использования отходов в качестве ВМР.

При получении серной кислоты из колчедана после извлечения основной массы серы остается твердый порошок — пиритный огарок. На каждую тонну H_2SO_4 образуется около 0,6 г огарка, содержащего 58% Fe и 5% Cu, а также сульфат кальция, небольшие количества серебра, золота и некоторых других компонентов. Пиритный огарок может использоваться в цементной и стекольной промышленности, а также в производстве строительных материалов.

При переработке фосфорсодержащего сырья в комплексные удобрения на стадии сернокислотного разложения фосфатов в качестве отходов производства образуется фосфогипс, в составе которого содержатся SO_3 , CaO, P_2O_5 , F, а также соединения Mg, Si и редких металлов. При производстве 1 т фосфорной кислоты (в расчете на 100% P_2O_5) образуется 4–6 т фосфогипса (в расчете на сухое вещество). Фосфогипс можно использовать для мелиорации солонцовых почв, в производстве цемента, для получения серной кислоты, извести и т.д. Тем самым экономится традиционное сырье (природный гипс, колчедан, известняк) и сокращаются расходы на сооружение и эксплуатацию хранилищ фосфогипса.

Хвосты флотации серных руд содержат 70–80% карбоната кальция и с успехом применяются в качестве удобрений для кислых почв (после обезвоживания до содержания воды 12–14%).

При производстве кальцинированной соды на каждую тонну готовой продукции образуется 8 т раствора (дистиллярной жидкости), содержащего NaCl (5%) и $CaCl_2$ (10%). Разработано несколько вариантов утилизации этого раствора с получением $CaCl_2$ и NaCl, известковой муки, извести и других полезных продуктов.

Перечень примеров можно было бы продолжить. По предварительным оценкам, суммарный объем ВМР из отходов только химической промышленности достигает десятков миллионов тонн в год. Плюс к этому огромные количества отходов, накопленные в предыдущие годы.

Твердые отходы, не являющиеся ВМР, обезвреживают или подвергают захоронению. С этой целью наиболее часто применяют следующие способы: физико-химическую очистку, складирование в поверх-

ностных хранилищах, захоронение токсичных отходов в поверхностном слое земли и др.

Одним из основных способов захоронения крупнотоннажных твердых отходов химических производств является их складирование в поверхностных хранилищах. Однако такой способ хранения сопряжен с отчуждением значительных площадей земли, а также с загрязнением поверхностных и подземных вод.

Известно несколько видов поверхностных хранилищ. В основном это шламонакопители, которые строят по одно- и многокаскадному принципу с созданием плотины, берегов и чаши шламохранилища, а также снабжают противодиффузионными устройствами, выполненными из глинистых, битумных и полимерных материалов в один или несколько слоев.

После заполнения емкости шламонакопителя возникает необходимость консервации отходов. При этом должны соблюдаться условия, обеспечивающие долговременное хранение отходов без опасности загрязнения окружающей среды и воздействия на хранилище атмосферных осадков, ветра и т.д. Необходимо также иметь в виду возможность утилизации отходов в будущем.

Подводя итог рассмотрению почвенных экосистем, отметим, что воздействие человека на земную поверхность многофакторно. Здесь и чисто механические преобразования земной поверхности, и вмешательство человека в растительный покров и в естественный влагооборот, и химическое загрязнение почв и подземных вод, и огромные масштабы строительных работ. В то же время химические и химико-биологические основы землепользования развиты пока недостаточно. Здесь предстоит еще провести многочисленные исследования, чтобы выявить основные закономерности формирования почвенного плодородия, выявить механизмы взаимодействия растений друг с другом, с животным миром и окружающей неживой природой. В этом смысле уровень познания экохимических процессов, протекающих в природных водах, гораздо более высок.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Байда Л.К. Проблемы гигиены и токсикология пестицидов. — Киев, 1981, ч. 2. — 217 с.

Буров В.Н., Сазонов А.П. Биологически активные вещества в защите растений. — М.: Агропромиздат, 1987. — 199 с.

Великанов Л.Л., Сидорова И.И. Экологические проблемы защиты растений от болезней. — М.: ВИНТИ, 1988. — 143 с.

- Генсирук С.А., Гайдарова Л.И. Охрана лесных экосистем. — Киев: Урожай, 1984. — 199 с.
- Гродзинский А.М. Роль аллелопатии в растениеводстве. — Киев: Наукова думка, 1982. — 184 с.
- Гродзинский А.М. Химическое взаимодействие растений. — Киев: Наукова думка, 1981. — 219 с.
- Гусев Н.Г., Беляев В.А. Радиоактивные выбросы в биосфере: Справочник. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 223 с.
- Добровольский Г.В., Гришина Л.А. Охрана почв. — М.: Изд-во МГУ, 1985. — 224 с.
- Звягинцев Д.Г. Почва и микроорганизмы. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 256 с.
- Звягинцев Г.Л. Промышленная экология и технология утилизации отходов. — Харьков: Изд-во при Харьковском ун-те, 1986. — 143 с.
- Курдюков В.В. Последствие пестицидов на растительные и животные организмы. — М.: Колос, 1982. — 128 с.
- Мирчиник Т.Г. Почвенная микология. — М.: Изд-во МГУ, 1976. — 208 с.
- Мишустин Е.Н. Ассоциация почвенных микроорганизмов. — М.: Наука, 1975. — 107 с.
- Мильто Н.И., Карбанович А.И., Ворочаева Б.Т. и др. Роль микрофлоры в защите почвы от агропроизводственных загрязнений. — Минск: Наука и техника, 1984. — 133 с.
- Моторина Л.В., Савич А.И., Таймуразова Л.Х. и др. Экологические основы рекультивации земель. — М.: Наука, 1985. — 183 с.
- Моргун Ф.Т., Шикуня Н.К., Тарарико А.Г. Почвозащитное земледелие. — Киев: Урожай, 1983. — 238 с.
- Орлов Л.С. Гумусовые кислоты почв. — М.: Изд-во МГУ, 1974. — 232 с.
- Работнов Т.А. Фитоценология. — М.: Изд-во МГУ, 1983. — 292 с.
- Райс Э. Аллелопатия. — М.: Мир, 1978. — 392 с.
- Райс Э. Природные средства защиты растений от вредителей. — М.: Мир, 1986. — 184 с.
- Сапрыкин Ф.Я. Геохимия почв и охрана природы: Геохимия, повышение плодородия и охрана почв. — Л.: Недра, 1984. — 231 с.
- Слепян Э.И. Охрана природы и применение химических средств в сельском и лесном хозяйстве. — Л.: Наука, 1981. — 145 с.
- Хайниш Э., Паукке Х., Нагель Г., Ханзен Д. Агрохимикаты в окружающей среде. — М.: Колос, 1979. — 257 с.
- Эйхлер В. Яды в нашей пище. — М.: Мир, 1986.
- Юданова Л.А. Пестициды в окружающей среде. Аналитический обзор. — Новосибирск, 1989. — 141 с.
- Яблоков А.В. Ядовитая приправа. Проблемы применения ядохимикатов и пути экологизации сельского хозяйства. — М.: Мысль, 1990. — 125 с.

ГЛАВА 6

ХИМИЯ И ЭКОЛОГИЯ ПРИРОДНЫХ ВОД

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

Вмешательство человека в гидродинамический режим водообмена и переноса масс воды также оказывает значительное влияние на водные экосистемы.

Все эти сложные взаимопереплетающиеся процессы воздействия человека на природную водную среду, реакции водной биоты на эти воздействия и в конечном счете влияние происходящих в водных экосистемах изменений на человека определяют неослабевающее внимание исследователей к изучению химии и экологии природных вод.

§ 6.1. КРАТКИЕ СВЕДЕНИЯ О ГИДРОХИМИИ И ГИДРОБИОЛОГИИ

В процессе своего естественного круговорота вода соприкасается с большим числом различных минералов, органических соединений и газов. В силу этого природные воды представляют собой сложные растворы различных веществ. Соответственно под химическим составом

вом природных вод подразумевается весь набор растворенных газов, минеральных солей и органических соединений.

В гидрохимии компоненты химического состава природных вод делятся на шесть групп:

1. Главные ионы (макрокомпоненты), к которым относятся K^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (CO_3^{2-}). Содержание их в пресных поверхностных водах изменяется в широких пределах. Главные ионы поступают в природные воды из горных пород, минералов, почвы, а также в результате производственной деятельности человека. Обычно ионная сила пресных поверхностных вод не превышает 0,01.

Интересно отметить, что в открытом океане независимо от абсолютной концентрации соотношения между главными компонентами основного солевого состава остаются примерно постоянными.

2. Растворенные газы (O_2 , N_2 , H_2S , CH_4 и др.). Концентрация газов в воде определяется их парциальным давлением и константой Генри.

3. Биогенные вещества, главным образом соединения азота и фосфора. Их концентрация в пресных поверхностных водах изменяется в очень широких пределах: от следов до 10 мг/л. Наиболее важными источниками биогенных элементов являются внутриводоемные процессы и поступление с поверхностным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами.

К биогенным элементам относят также соединения кремния, находящегося в воде в виде коллоидных или истинно растворенных форм кремниевой и поликремниевой кислот, и железа, находящегося в природных водах в основном в форме микроколлоидного гидроксида или в виде фульватных комплексов.

4. Микроэлементы. В эту группу входят все металлы, кроме главных ионов и железа (Cu^{2+} , Mn^{2+} , другие ионы переходных металлов), а также анионы (Br^- , F^- , I^- и др.), встречающиеся в природных водоемах в очень малых концентрациях.

5. Растворенные органические вещества (РОВ), по существу, органические формы биогенных элементов. Эта группа веществ включает различные органические соединения: органические кислоты, спирты, альдегиды и кетоны, сложные эфиры, в том числе эфиры жирных кислот (липиды), фенолы, гуминовые вещества, ароматические соединения, углеводы, азотсодержащие соединения (белки, аминокислоты, амины) и т.д. Ввиду сложности определения индивидуальных органических веществ, их многообразия и малых природных концентраций для количественной характеристики РОВ используют косвенные показатели: общее содержание $C_{орг}$, $N_{орг}$, $P_{орг}$, перманганатную или бихро-

матную окисляемость воды (ХПК), биохимическое потребление кислорода (БПК).

Органические вещества присутствуют в поверхностных водах в относительно невысоких концентрациях (обычно $< 0,1$ мг/л, или $< 10^{-5}$ М). Как правило, основной вклад в РОВ вносят фульвокислоты (ФК), особенно в северных районах, где в гумифицированных реках содержание ФК достигает 100 мг/л. Вода при таких концентрациях ФК приобретает коричневую окраску.

По происхождению РОВ можно разделить на автохтонные — продукты метаболизма и биохимического распада остатков организмов — и аллохтонные — органические вещества, поступающие в водную среду с поверхностными стоками, атмосферными осадками, сточными водами.

Для речных вод наиболее характерны органические вещества, поступающие с водосборной площади, а для морей, озер и водохранилищ — вещества, образующиеся в результате внутриводоемных процессов. Средний элементный состав РОВ природных вод соответствует химической формуле $C_{13}H_{17}O_{12}$.

6. Токсичные загрязняющие вещества — тяжелые металлы, нефтепродукты, хлорорганические соединения, синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), фенолы и т.д.

Природная вода — принципиально негомогенная среда из-за присутствия в ней большого числа взвешенных частиц и микропузырьков газа. Взвешенные твердые частицы в природных водах могут различаться по размерам (табл. 26.)

Т а б л и ц а 26. Размер взвешенных частиц и микроорганизмов

Частица	Диаметр, мк
Микроколлоиды	0,003-0,01 (30-100Å)
Коллоиды	0,01-1
Седиментарные частицы	1-3
Вирусы	0,01-0,03
Бактерии	0,5
Микроводоросли	1-30
Молекулы	0,001
Макромолекулы	0,01

Для частиц размером менее 10 мк скорость осаждения меньше 0,01 см/с. При наличии даже слабого перемешивания и конвективных потоков эти частицы равномерно распределены по всей толще воды.

Седиментарные (оседающие) частицы состоят из минерального

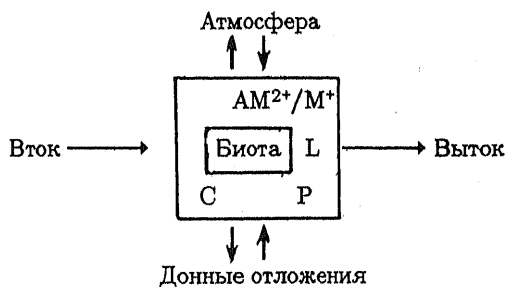
ядра и органического слоя, т.е. представляют собой органоминеральный комплекс. В зависимости от происхождения содержание органической составляющей в этих частицах изменяется от 0 до 100%. В качестве зародышей "конденсации" нерастворимых органических веществ в природных водах выступают частицы SiO_2 , CaCO_3 .

Кроме "гидрозолей" (твердых частиц) в природных водах содержится множество микропузырьков газа — своего рода "облака" газовой фазы в гидросфере. Получается как бы зеркальное отображение атмосферы, где в воздухе присутствуют твердые аэрозоли и жидкая фаза. Общее число седиментарных взвешенных частиц и микропузырьков газа в природных водах обычно составляет 10^8 — 10^{11} шт/л.

Помимо твердых частиц и микропузырьков газа толща природных вод пронизана множеством микроорганизмов, образующих отдельную фазу биоты, находящуюся в динамическом равновесии с внешней средой.

Таким образом, природная вода представляет собой многофазную гетерогенную систему открытого типа, обменивающуюся веществами и энергией с сопредельными средами (водными объектами, атмосферой, донными отложениями) и с биологической составляющей.

Схематически водоем или элемент природной водной среды можно рассматривать как своего рода химический реактор проточного типа



Биота природной водной среды представлена совокупностью населяющих воду гидробионтов. Соотношение биомассы и численности отдельных представителей гидробиоценоза определяется потоками вещества и энергии в продукционно-деструкционных процессах.

Любая живая клетка или экосистема также представляют собой систему открытого типа, поскольку для поддержания процессов жизнедеятельности нуждается в притоке свободной энергии извне. В глобальном масштабе для биосферы в целом этот приток осуществляется в результате процесса фотосинтеза. Локальные источники свободной энергии могут запасаться в виде пищевых ресурсов.

Для систем открытого типа по потоку вещества и энергии устанавливается стационарное состояние, в котором выравниваются скорости образования и исчезновения отдельных компонентов системы, как химических, так и биологических. Для экосистемы в целом время установления стационарного состояния определяется ее "долгожителями" — компонентами с наибольшей продолжительностью жизни на уровне отдельных особей. В то же время квазистационарное состояние "короткоживущих" подсистем устанавливается относительно быстро — в масштабе продолжительности жизни особей подсистемы.

Передача вещества между биологическими подсистемами полной экосистемы, когда одни виды организмов служат источником пищи для других, определяет понятие трофической цепи или трофического уровня. Низший трофический уровень занимают автотрофные организмы, синтезирующие органические вещества из минеральных компонентов среды. На этом трофическом уровне осуществляется *первичная продукция* вещества. Образующаяся свободная энергия проходит затем в изменяющемся виде по трофической цепи до верхнего уровня, расходуясь на поддержание процессов жизнедеятельности.

Для водных экосистем низший трофический уровень занимают водоросли. Различают микроскопические водоросли, находящиеся в воде во взвешенном состоянии (фитопланктон), и закрепленную высшую водную растительность (макрофиты).

С точки зрения обмена веществом с абиотической составляющей водной экосистемы наибольшее значение имеют планктонные водоросли и бактерии.

Водоросли — обязательные компоненты водных экосистем. Насчитывается их более 30 тыс. видов. Время жизни водорослевых клеток исчисляется часами. Водоросли оказывают сильное влияние на качество природных вод, участвуют в процессах самоочищения и самозагрязнения водной среды.

Сырая биомасса фитопланктона в Мировом океане составляет $0,9 \cdot 10^9$ т, тогда как продукция органического вещества достигает $4,3 \cdot 10^{11}$ т/г. Большое превышение продукции над биомассой свидетельствует об эффективном участии микроводорослей во внутриводном круговороте веществ. Образующиеся в клетках водорослей органические вещества в основном (до 75%) выделяются в окружающую среду.

Из широкого спектра РОВ аминокислоты, углеводы, органические кислоты и спирты занимают ведущее положение в обменных процессах водорослевых клеток. Несмотря на большую скорость образования РОВ в процессах жизнедеятельности автотрофных организмов, эти вещества, особенно в летнее время года, обнаруживаются в водной

среде лишь в незначительных концентрациях. Низкая стационарная концентрация РОВ связана с вовлечением образующихся органических веществ в обеспечение следующего трофического уровня, представленного гетеротрофными бактериями.

Между водорослями и бактериями существует симбиотическая связь

Внешние метаболиты

Водоросли \rightleftharpoons водорослей и бактерий \rightleftharpoons Сопутствующие бактерии

Водоросли выделяют во внешнюю среду органические вещества и поглощают минеральные компоненты и CO_2 . Бактерии минерализуют органические вещества, обеспечивая низшее звено продукции биогенными элементами и CO_2 .

Обмен веществ в водных экосистемах при участии органических и неорганических метаболитов (продуктов жизнедеятельности), выделяемых в воду одними организмами и потребляемых другими, составляет основу *экологического метаболизма*.

Изучение состава органических веществ в экспериментальных экосистемах одноклеточные водоросли — сопутствующие бактерии обнаружило удивительное сходство в соотношении основных молекулярных классов РОВ для разных культур. Более того, это соотношение оказывается близким к соотношению тех же компонентов в морской воде. Это свидетельствует о том, что в сообществах водорослей и сопутствующих бактерий протекают однотипные биохимические процессы, приводящие к одинаковому набору основных групп внешних метаболитов, образующих "внутреннюю среду" сообществ.

Любопытный факт: этот набор органических метаболитов аналогичен по своим функциям набору органических веществ крови. Очевидно, как в организме животного, так и на уровне простейшего сообщества водных организмов существует регуляторный механизм, поддерживающий некоторое оптимальное постоянство среды обитания (гомеостаз).

Образно говоря, природная вода — это кровь экосистемы, рассматриваемой как единый организм с пространственно разделенными клетками.

Несмотря на то что время жизни бактерий составляет всего около 1 ч, биомасса бактериопланктона в природных водах не растет, а колеблется около некоторого постоянного уровня, определяемого трофическим типом водоема — величиной первичной продукции.

Численность бактериальных клеток в пресных водах составляет 1—30 млн./мл, что в десятки тысяч раз меньше, чем в почве или в

донных отложениях. В силу малых размеров бактериальных клеток распределение свободноплавающего бактериопланктона в толще воды рек и водохранилищ практически равномерное. В основном в водной среде бактерии находятся в иммобилизованном состоянии — сорбируются на взвешенных частицах и на поверхности водорослей.

Скорость размножения бактерий зависит от температуры: она крайне низка при температуре меньше 10°C , до 18°C температура лимитирует рост численности бактерий, выше 18°C скорость размножения бактерий от температуры практически не зависит.

Естественное отмирание бактерий, как правило, не играет существенной роли в регуляции их численности. В основном бактерии выедаются фильтрующим зоопланктоном, для которого они являются основным источником пищи. Фильтраторы потребляют до 10 млн. клеток/мл в сутки.

Кроме того, бактерии являются основным питательным компонентом детрита — органических остатков мертвой биоты. Частицы детрита составляют основной корм растительноядного зоопланктона. Они служат центром локализации бактерий, составляющих до 1% массы детрита. Число таких частиц в толще морской воды составляет в среднем 100 шт./л.

Фактически бактерии перерабатывают создаваемое в процессе фотосинтеза органическое вещество в доступную для фильтраторов форму. Такие фильтраторы, как планктонные рачки (например, дафнии), коловратки фильтруют до 1 мл/экз. в час или до 100 мл/ч/мг сырой массы.

Водные животные образуют собственную трофическую цепь, основанную на утилизации твердой пищи, захватываемой по принципу хищник — жертва.

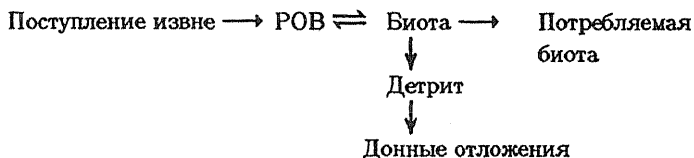
Чем выше по эволюционной лестнице стоит организм, чем на более поздних стадиях развития он находится, чем больше его размеры, тем полнее его обмен веществ замкнут в пределах внутренней среды, тем меньше удельная интенсивность обмена с внешней средой, тем в большей мере он пользуется "готовой" пищей (другими организмами или мертвым органическим веществом) и соответственно меньше включается в систему обмена растворенными органическими метаболитами.

Наиболее активная роль в трансформации РОВ природных вод среди водных организмов отводится мелким и мельчайшим формам. Наряду с бактериопланктоном в трансформации РОВ участвуют и некоторые виды микроводорослей с так называемым миксотрофным типом питания. Доля других форм водной биоты в деструкции РОВ не превышает 20%.

Высокая суммарная скорость метаболических процессов у мелких

форм отражает их активное участие в обмене растворенными метаболитами с внешней средой.

Общая схема круговорота РОВ в водоеме может быть представлена в виде



Взвешенное органическое вещество, включая детрит, составляет около 10% от массы РОВ. Общая же масса всех живых организмов примерно на порядок меньше, чем масса взвешенной органики.

§ 6.2. АНТРОПОГЕННОЕ ЭВТРОФИРОВАНИЕ ВОДОЕМОВ

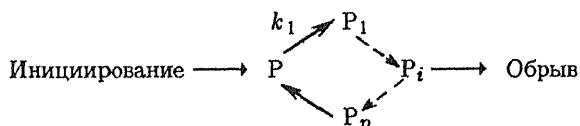
Среди экологических "проблем века" важное место занимает распространившееся явление "цветения" внутренних водоемов и прибрежных морских вод, вызываемое различными видами водорослей. Происходит это при загрязнении водной среды биогенными элементами.

Вещества, вовлекаемые в биологический круговорот, претерпевают последовательность биохимических превращений и в итоге вновь появляются в водной среде. Возникает аналогия с цепным процессом, в котором биогенные элементы и продукты их метаболизма участвуют в качестве "переносчиков цепи" экологического метаболизма. В отсутствие антропогенных воздействий инициирование цепного процесса осуществляется в результате внутриводоемных процессов.

Началом развития метаболической цепи следует считать поступление в водную среду минеральных форм азота, фосфора либо легкоусвояемых органических веществ. В качестве меры естественного инициирования внутриводоемных метаболических процессов может служить величина первичной продукции — суммарного количества органического вещества, синтезируемого в единицу времени в результате фотосинтетического процесса.

Обрыв метаболической цепи происходит в результате выноса органического вещества и биогенных элементов из водоема, складирования их в донных отложениях, вылова рыбы и т.д.

Схематически метаболический цикл можно представить в виде



где k_1 — константа скорости биохимической трансформации P в первом звене метаболической цепи; P_1, P_i, P_n — промежуточные формы превращений P ; n — длина цепи (трансформация P_n приводит к появлению исходной формы биогенного элемента P).

В природных условиях реализуется множество взаимно пересекающихся метаболических циклов, так что представленная выше упрощенная модель служит только для качественного рассмотрения внутриводоемного круговорота биогенных веществ. Очевидно, в стационарных условиях относительные концентрации "переносчиков" метаболической цепи P_i (будь то химические формы биогенных элементов или отдельные звенья трофической цепи) определяются значением эффективной константы скорости процессов их образования и последующих превращений. Абсолютная же концентрация P_i определяется скоростью инициирования и характером обрыва метаболической цепи.

В естественных условиях стационарное состояние (равенство скоростей инициирования и обрыва) может и не достигаться, поскольку скорость инициирования (первичная продукция) зависит от биомассы микроводорослей.

По мере обогащения водной среды биогенами увеличивается скорость оборота метаболической цепи, происходит увеличение суммарной биомассы водных организмов, что приводит к постепенному эвтрофированию водоема. В замкнутых водоемах за счет обрыва метаболической цепи происходит накопление донных отложений, которые служат вторичными источниками биогенных элементов.

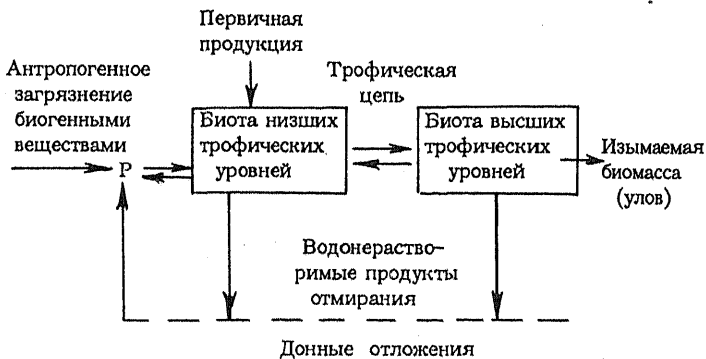
Эвтрофирование представляет собой естественный процесс эволюции водоема. С момента "рождения" водоем в естественных условиях проходит несколько стадий в своем развитии: на ранних стадиях — от ультраолиготрофного до олиготрофного, далее становится мезотрофным и в конце концов водоем превращается в эвтрофный и гиперэвтрофный — происходит "старение" и гибель водоема с образованием болота. Срок "жизни" водоемов в естественных условиях 10—100 тыс. лет.

В рамках "цепной" модели круговорота биогенных веществ посмотрим, к чему приведет антропогенное загрязнение водоема биогенным элементом P ("переносчиком" цепи). Очевидно, если скорость поступления P меньше естественной скорости инициирования за счет первичной продукции, дополнительное инициирование лишь несколько ускорит процесс "старения" водоема, что выразится в повышении его биопродуктивности. При наращивании нагрузки по биогенам наряду с увеличением биопродуктивности водоема возрастет скорость накопления донных отложений, изменятся стационарные концентрации "переносчиков" метаболической цепи, участвующих во внутриводоемном

круговороте веществ, может измениться и характер обрыва цепи. Если скорость антропогенного инициирования превысит первичную продукцию, произойдет разбалансировка экохимических связей между отдельными компонентами экосистемы. Под влиянием притока биогенов извне на смену динамически равновесному приходит стационарное, точнее квазистационарное, состояние экосистемы. Концентрация переносчиков метаболической цепи зависит уже не столько от внутриводоемных процессов, сколько от внешних факторов антропогенной нагрузки. Происходит автоускоренное эвтрофирование водоема, которое может сопровождаться вспышками "цветения" водорослей, возникновением дефицита растворенного кислорода (участник метаболических процессов). В условиях антропогенного эвтрофирования деградация экосистемы водоема имеет прогрессирующий характер, происходит всего за несколько десятков лет.

Другой аспект антропогенного воздействия на водоем — загрязнение водной среды токсичными веществами. Очевидно, при этом за счет выбывания одного или нескольких трофических звеньев укорачивается метаболическая цепь, что приводит к снижению биопродуктивности водоема как целого.

С х е м а 5. Круговорот биогенных элементов в водных экосистемах



Наиболее интенсивно обмениваются с внешней средой микроорганизмы низших трофических уровней. При этом скорость выделения ими биогенных веществ, как и скорость потребления биогенов, пропорциональна биомассе микроорганизмов. Соответственно в стационарных условиях содержание биогенных веществ в водной среде слабо зависит от биомассы микроорганизмов, в основном от их видового состава. С ростом биомассы происходит ускорение круговорота P без значительного изменения стационарной концентрации. Другими словами, в водной экосистеме формируется гомеостаз по биогенным веществам,

реализуется своего рода фазовое равновесие в системе биогенные вещества — водные микроорганизмы (по типу фазового равновесия растворенное вещество — твердая фаза).

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

Помимо загрязнений водной среды биогенными веществами факторами антропогенного автотрофирования водоемов служат сокращение водообмена, строительство плотин, образование застойных зон, тепловое загрязнение воды. В процессе эвтрофирования водоема в застойной среде ухудшается санитарно-эпидемическая ситуация: размножаются паразитирующие виды организмов, патогенная микрофлора, вирусы, наблюдаются вспышки заболеваний гидробионтов, водоплавающих птиц, животных и населения через воду, подверженную биологическому самозагрязнению, передаются возбудители многих инфекционных заболеваний.

Ежегодно в мире около 500 млн. человек страдают от инфекций, распространяемых через воду. Это холера, гепатит, гастроэнтериты, сальмонеллезы и др. Нередки случаи водных токсикозов, цирроза печени, аллергических заболеваний, амeboидных менингитов, дизентерии и т.д. Возбудителей заболеваний разносят и зараженные вирусами водоплавающие птицы. Особенно большую опасность представляет явление "цветения" воды, вызываемое сине-зелеными и другими токсичными видами водорослей.

Сине-зеленые водоросли играют особую роль в экосистемах современных водоемов. Они занимают промежуточное положение между бактериями и растениями, так что их часто называют цианобактериями. Сине-зеленые водоросли, появившись на Земле более 3 млрд. лет назад, были первыми фотосинтезирующими организмами, образовавшими аэробную атмосферу Земли.

Сочетание фотосинтеза со способностью к усвоению экзогенных органических веществ (из внешней среды) — так называемое миксотрофное питание — обеспечивает высокую приспособляемость этих организмов к существованию в разных экологических условиях. Распространены сине-зеленые водоросли буквально всюду: в поверхностных водах и в донных отложениях, в горячих источниках (до 80°С) и на поверхности снега, на поверхности и в толще почвы, включая поверхность сухих пустынных почв, в виде автономных клеток и в симбиозе.

Массовому развитию сине-зеленых водорослей в водоемах обычно предшествует вегетация диатомовых и зеленых водорослей. В послед-

ние десятилетия сине-зеленые водоросли заняли доминирующее положение, что связано с целым рядом их физиолого-биохимических особенностей.

Так, по сравнению с зелеными и диатомовыми водорослями фотосинтез сине-зеленых осуществляется при гораздо меньшей интенсивности света, причем в темноте сине-зеленые водоросли тратят гораздо меньше энергии на дыхание. Сине-зеленые обладают колоссальным потенциалом размножения: за 70 дней вегетационного периода одна клетка может дать 10^{20} потомков! Связано это с тем, что клетка делится на несколько частей, происходит своего рода цепная разветвленная реакция наподобие ядерного взрыва. В то же время среди современных обитателей фауны водоемов практически нет видов, которые потребляли бы эти водоросли и регулировали бы их численность. К благоприятным условиям для размножения сине-зеленых водорослей как самых древних обитателей планеты относится низкое содержание O_2 , т.е. более восстановительная среда. Эти водоросли появились на Земле, когда среда была восстановительной. Сине-зеленые — единственные обитатели Земли, которые способны усваивать четыре вида газов: CO_2 (фотосинтез, как у зеленых растений), O_2 (дыхание), N_2 (азотфиксация), H_2S (как бактерии в процессах хемосинтеза).

Вследствие наличия газовых вакуолей сине-зеленые легко мигрируют в толще воды от поверхности к донным отложениям и обратно.

Само по себе явление "цветения" воды представляет собой биологическое загрязнение. В период "цветения" концентрация водорослей достигает миллионов клеток в 1 мл. Возникает "цветение" вследствие нарушения экохимического равновесия и процессов саморегуляции в водных экосистемах в результате антропогенных воздействий. До конца прошлого века явления "цветения" практически не отмечалось. Рассмотрим основные причины явления "цветения", вызываемого сине-зелеными водорослями.

1. Изменение гидрологического режима рек — резкое снижение скорости течения воды, образование застойных и слабопроточных зон при строительстве плотин. При этом место реофильных форм микроорганизмов занимают стагнофилы — водоросли, приспособленные к малопроточным условиям, в частности сине-зеленые.

2. Температурный режим. Диатомовые водоросли относятся к холодолюбивым и размножаются обычно при температуре $< 16^\circ C$ (весной и осенью). Иногда диатомовые вызывают подледное "цветение" воды, но его масштабы не сравнимы с "цветением" сине-зеленых. Сине-зеленые — теплолюбивые водоросли. Максимальная скорость их размножения наблюдается при $20-30^\circ C$. В водохранилищах интенсивный прогрев воды происходит на мелководных участках в застойных зонах.

3. Пересыщение водоема соединениями азота и фосфора. Как правило, лимитирующим биогеном служит фосфор, но может быть и азот. Вспышка "цветения" начинается при определенном соотношении N/P \approx 10.

Например, в оз. Севан до начала "цветения" (1964 г.) было относительно высокое содержание фосфора и низкое — азота. В результате антропогенного воздействия (снижение уровня воды в озере с одновременным увеличением загрязнения среды минеральными формами азота) соотношение N/P постепенно росло, пока не достигло критического значения. Произошла "вспышка" цветения озера сине-зелеными водорослями, которые способны связывать необходимый им азот из атмосферы и тем самым формировать оптимальные условия для своего массового размножения, не нуждаясь в притоке минеральных форм азота извне.

Особенностью оз. Севан является высокое содержание в водной среде одновременно фосфатов, карбонатов и кальция.

Процесс кристаллообразования CaCO_3 сильно ингибируется фосфорсодержащими соединениями, в результате чего при наличии в водной среде фосфатов возможно значительное пересыщение ее карбонатами без образования твердой фазы CaCO_3 . В период "цветения" озера сине-зелеными водорослями содержание фосфатов в приповерхностном слое воды временами снижается почти до нуля. Ингибирование зародышеобразования CaCO_3 прекращается, в результате чего прозрачная вода озера становится белой, словно разбавленное молоко, — в перенасыщенном растворе начинается кристаллообразование CaCO_3 .

"Цветение" воды, вызываемое сине-зелеными водорослями, сопровождается комплексом отрицательных последствий. В ряде случаев наблюдается гибель водоплавающих птиц, животных, людей. Эти явления связаны с появлением токсичных форм водорослей. Среди сине-зеленых наиболее токсичными представителями являются водоросли ряда микроцистис (*Microcystis aeruginosa*), анабена (*Anabena flos — aquae*), афанизоменон (*Aphanizomenon flos — aquae*) и др. По своему химическому составу токсины водорослей представляют собой сложные органические соединения. Выделению и изучению альготоксинов во всем мире уделяется большое внимание в связи с их опасностью для здоровья человека и влияния на свойства водных экосистем. Токсины не имеют ни цвета, ни запаха, выдерживают стерилизацию кипячением, многие из них хорошо растворимы в воде. По своей токсичности альготоксины не имеют себе равных.

Особенно опасно массовое развитие сине-зеленых водорослей в водозаборной зоне водохранилищ питьевого назначения. Как правило, водозабор устанавливают в застойных зонах, где наблюдаются так

называемые нагонные явления. Концентрация сине-зеленых водорослей в нагоне может достигать сотен килограммов в 1 м³. Отмирающие клетки водорослей выделяют токсины, которые могут поступить в систему питьевого водоснабжения.

Интересно отметить, что одни и те же виды сине-зеленых водорослей могут как выделять, так и не выделять токсинов. Экологические факторы, управляющие процессом образования токсинов, не установлены. Попытки заставить сине-зеленые водоросли производить токсины в заводских условиях успехом не увенчались. По-видимому, токсины водорослей являются своего рода химическим оружием в их конкурентной борьбе с другими водными микроорганизмами.

§ 6.3. ЛИГАНДНЫЙ СОСТАВ И ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРИРОДНЫХ ВОДОЕМАХ

Ионы металлов являются неперенными компонентами природных водоемов. В зависимости от условий среды (рН, окислительно-восстановительный потенциал, наличие лигандов) они существуют в разных степенях окисления и входят в состав разнообразных неорганических и металлоорганических соединений, которые могут быть истинно растворенными, коллоидно-дисперсными или входить в состав минеральных и органических взвесей.

Истинно растворенные формы металлов, в свою очередь, весьма разнообразны, что связано с процессами гидролиза, гидролитической полимеризации (образованием полиядерных гидроксокомплексов) и комплексообразования с различными лигандами. Соответственно как каталитические свойства металлов, так и доступность для водных микроорганизмов зависят от форм существования их в водной экосистеме.

Переход металлов в водной среде в металлокомплексную форму имеет три следствия:

- 1) может происходить увеличение суммарной концентрации ионов металла за счет перехода его в раствор из донных отложений;
- 2) мембранная проницаемость комплексных ионов может существенно отличаться от проницаемости гидратированных ионов;
- 3) токсичность металла в результате комплексообразования может сильно измениться.

Так, хелатные формы Cu, Cd, Hg, Pd менее токсичны, нежели свободные ионы. Токсичность взвешенных форм свинца, меди и никеля во многом определяется особенностями их поглощения биотой.

Поэтому для понимания факторов, которые регулируют концентрацию металла в природных водах, их химическую реакционную способность, биологическую доступность и токсичность, необходимо знать не только валовое содержание, но и долю свободных и связанных форм металла.

Экспериментальное изучение форм существования металлов в природных водах представляет большие трудности из-за малой их абсолютной концентрации и большого разнообразия комплексных форм. Различные методы исследования обладают разной чувствительностью и селективностью. Одни методы (атомно-абсорбционные, эмиссионно-спектральные или нейтронно-активационные) позволяют измерять валовую концентрацию металла, другие (полярографические, потенциометрические, кинетические) — концентрацию отдельных форм или незакомплексованных ионов металлов. Поэтому при анализе форм металлов в природных водах используют совокупность различных методов анализа. Анализируемые пробы воды подвергают различным способам физико-химической обработки с целью концентрирования или разделения взвешенных, коллоидно-дисперсных и истинно растворенных форм металлов. Обычно взвешенные формы относительно просто выделить центрифугированием при 7–8 тыс. об/мин либо фильтрацией через мембранный фильтр с диаметром пор 0,3–0,5 мк.

Наиболее сложно разделить истинно растворенные и коллоидные формы. Признаками истинно растворенных форм являются термодинамическая устойчивость, отсутствие границы раздела фаз вода — твердое тело, высокое сродство к воде (гидрофильность). На практике разделяют истинные и коллоидные формы металлов по размеру пор ультрафильтров:

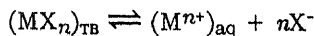
истинно растворенные формы	≤ 10 нм
коллоидно-дисперсные формы	$\geq 10, \leq 300$ нм
взвешенные	≥ 300 нм

В действительности такое разделение весьма условно. Известно, например, что гидроксокомплексы ионов переходных металлов могут находиться в водной среде в виде метастабильных микроколлоидных частиц диаметром несколько нанометров и содержать всего несколько сотен атомов.

Наибольшей чувствительностью и в ряде случаев селективностью обладают кинетические методы анализа, основанные на способности многих ионов металлов катализировать химические реакции, за скоростью которых легко следить спектральными либо газометрическими методами.

Наряду с инструментальными могут использоваться расчетные методы анализа форм металлов в водной среде. Правда, результаты расчетов сильно зависят от выбора констант равновесий комплексообразования. А они, как правило, зависят от температуры, рН, ионной силы. Тем не менее для многих целей расчетные методы могут оказаться предпочтительней, чем инструментальные.

Если в воде присутствует твердая фаза металла, то нерастворимые микроколлоидные частицы находятся в динамическом равновесии с растворенными формами металла:



где X^- — анионный лиганд, образующий нерастворимые комплексы (X^- — OH^- , Cl^- , фосфат, карбонат, сульфид и др.).

Это равновесие характеризуется произведением растворимости:

$$PР = [M^{n+}][X^-]^n$$

Уравнение баланса по металлу М при наличии твердой фазы $M_{\text{тв}}$ может быть представлено в виде

$$M_0 = (M^{n+})_{\text{ақ}} + \sum_L (ML) + (MX_n)_{\text{тв}}$$

где $\sum_L (ML)$ — совокупность комплексных форм металла в водной среде.

В отсутствие лигандов L произведение растворимости гидроксидов определяет верхнюю границу концентрации акваформы иона металла. В табл. 27 представлены максимально реализуемые концентрации акваионов наиболее распространенных металлов в природных водах для разных состояний окисления при среднем для пресных вод значении рН 7, 6.

Т а б л и ц а 27. Концентрации акваионов металлов в воде при рН 7, 6

Металл в окисленной/восстановленной форме	Концентрация, г-ион/л
$\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$	$10^{-7}/10^{-8}$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$10^{-19}/10^{-2}$
$\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$	$10^{-17}/10^{-1}$
$\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$	$10^{-25}/10^{-8}$
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$	$10^{-11}/10^{-7}$

При снижении рН водной среды, например под действием "кислотных" дождей или промышленных выбросов, концентрация многозаряд-

ных ионов резко возрастает. Так, при рН 5, когда погибают почти все виды беспозвоночных, предельные концентрации растворенных форм Hg, Sn, Al и Cr в воде достигают соответственно 10^{-8} , 10^{-8} , 10^{-5} и 10^{-3} г-ион/л.

Из приведенных выше данных по предельно возможным концентрациям акваформ металлов в разных состояниях окисления следует, что реализация гомогенно-каталитических процессов с попеременным изменением состояния окисления иона металла возможна лишь для ионов меди. Ионы хрома также могли бы быть природными катализаторами процессов окисления, но лишь при наличии анионных лигандов, повышающих лабильность координационной сферы Cr(III) в реакциях лигандного замещения. В противном случае внутрисферные процессы электронного переноса, связанные с замещением координированных хромом молекул воды, будут протекать крайне медленно.

Остановимся подробнее на гидролитических и комплексных формах железа и меди в водной среде. Эти ионы и их комплексы — наиболее распространенные катализаторы окислительно-восстановительных превращений в природной водной среде.

Содержание железа в земной коре — 4,65% по массе, т.е. на четвертом месте после O, Si, Al. Концентрация железа в природных водах изменяется в широких пределах — от мкг до мг/л. В среднем в пресных водах содержится 10^{-5} М Fe. Реки мира ежегодно выносят в океаны и моря $9,6 \cdot 10^8$ т железа, в том числе $9,45 \cdot 10^8$ т во взвешенном состоянии.

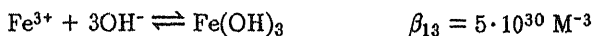
К природных процессам, обуславливающим поступление соединений железа в поверхностные воды, относятся прежде всего процессы химического выветривания горных пород. Значительные количества железа поступают в водоемы с подземным стоком, сточными водами.

Железо является важным питательным элементом для водных организмов, оно входит в состав активного центра различных окислительно-восстановительных ферментов, гемоглобина, миоглобина и других белков.

В водной среде чаще всего встречаются соединения Fe(III), как термодинамически более устойчивые. Железо (II) обнаруживают в основном в водах с низким значением E_h , обычно в грунтовых водах.

Величина ПР для Fe(III) составляет $3,8 \cdot 10^{-38}$. Следовательно, при рН > 4 концентрация акваформы железа в растворе в равновесии с гидроксидом ничтожно мала. В области рН 4,5—5 гомогенное железо в растворе находится преимущественно в форме бис-гидроксикомплекса $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, а при рН ≥ 6 — в форме трис-гидроксикомплекса:





Максимально возможная концентрация растворенной формы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ составляет всего $2 \cdot 10^{-7}$ моль/л ($\approx \beta_{13}$ ПР). При pH ниже 6 содержание гомогенных форм железа в растворе возрастает за счет образования *bis*-гидрохсокомплекса:

$$[\text{Fe}(\text{OH})_2^+] \approx \beta_{12} \text{ ПР}/[\text{OH}^-] = 4 \cdot 10^{-2} [\text{H}^+].$$

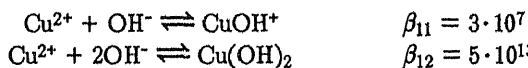
Из других неорганических лигандов, образующих нерастворимые комплексы с $\text{Fe}(\text{III})$, наибольшее значение имеет фосфат.

Доминирующей формой существования $\text{Fe}(\text{II})$ в интервале pH 6—10 является FeHPO_4^0 .

Содержание Cu в земной коре в 600 раз меньше, чем Fe . В поверхностных пресных водах концентрация меди 1—100 мкг/л, средняя концентрация в поверхностных водах суши $\approx 3 \cdot 10^{-7}$ М. Основными антропогенными источниками поступления Cu в природные воды служат сточные воды химических и металлургических производств, а также сельскохозяйственный сток в виноградарских районах.

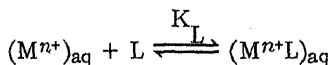
Медь — один из важнейших микроэлементов. Медьсодержащие удобрения содействуют синтезу белков, жиров и витаминов растительными организмами. Физиологическая активность меди связана главным образом с включением ее в состав активных центров окислительно-восстановительных ферментов.

В природных водах наиболее часто встречаются соединения $\text{Cu}(\text{II})$. Из соединений $\text{Cu}(\text{I})$ наиболее распространены труднорастворимые в воде Cu_2O , Cu_2S , CuCl . В случае Cu^{2+} величина ПР гидроксида составляет $2,2 \cdot 10^{-20}$. Кислотно-основные превращения гомогенных форм меди могут быть представлены реакциями



Соответственно при pH ≈ 9 , когда наиболее вероятно выпадение гидроксида меди, максимально достижимая концентрация гомогенных форм составит $\approx 10^{-6}$ М ($[\text{Cu}(\text{OH})_2] = \beta_{12}\text{ПР}$). Иначе говоря, в природных водах при валовой концентрации меди $\lesssim 10^{-6}$ моль/л она будет находиться в гомогенной форме. В области $7 < \text{pH} < 9$ образуется в основном моногидрохсокомплекс, причем $[\text{CuOH}^+] \approx \beta_{11}\text{ПР}/[\text{OH}^-] \approx 6[\text{H}^+]$.

При наличии в водной среде лигандов наряду с равновесием диссоциации гидроксида необходимо учитывать образование различных комплексных форм, находящихся в равновесии с акваионами металла:



Очевидно, до тех пор пока в системе присутствует твердая фаза гидроксида $M(OH)_n$, концентрация $(M^{n+})_{aq}$ в среде постоянна, тогда как концентрация $(M^{n+}L)_{aq}$ растет пропорционально $[L]$. При достижении равенства $[M^{n+}L] \approx M_0$ гидроксид полностью растворяется. Например, при $[Fe]_0 = 10^{-5}$ М при рН 7,6 растворение гидроксида происходит при $K_{L,Fe} [L] \gtrsim 10^{14}$. В случае меди при $[Cu]_0 \approx 10^{-6}$ М гидроксид полностью растворяется при $K_{L,Cu} [L] \gtrsim 10$. Поскольку реальные значения $[L]$ для природных вод не превышают 10^{-3} М (как правило, порядка 10^{-5} М), растворение гидроксида железа произойдет лишь при наличии в водной среде лигандов с эффективной константой связывания более 10^{17} М⁻¹. Столь большая величина характерна лишь для лигандов-хелатообразователей типа ЭДТА.

В случае меди требование к комплексообразующей способности лигандов гораздо ниже, чем в случае железа, — гидроксид будет растворяться при $K_{L,Cu} \gtrsim 10^4$ М⁻¹. Эта величина не столь уж велика даже для монодентатных лигандов.

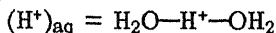
Модельные расчеты, учитывающие распределение металлов более чем по 100 формам, показывают, что, за исключением Cu^{2+} , в характерном для естественных условий диапазоне концентраций низкомолекулярные органические лиганды не влияют на распределение металлов по комплексным формам.

В случае меди имеется удобное эмпирическое правило, позволяющее приближенно оценивать устойчивость комплексов CuL на основе данных по кислотно-основным свойствам лиганда L — по величине pK_a ($\lg K_{HL}$):

$$\lg K_{CuL} \approx 0,5 \lg K_{HL} \quad (6.1)$$

Существование корреляции между $\lg K_{ML}$ и $pK_a(L)$ связано с наличием большого сходства координационных свойств H^+ и ионов металлов. Основное существенное отличие между H^+ и ионами переходных металлов заключается в отсутствии у H^+ трехмерной структуры электронных орбиталей. В случае H^+ возможно образование комплексов только линейной структуры, как в случае металлов с заполненной

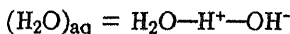
d-оболочкой (Cu^+ , Ag^+ , Hg^{2+}), т.е. для H^+ характерно координационное число 2. В рамках такого представления в кислой водной среде присутствует не свободный ион H^+ и не ион гидроксония H_3O^+ , а аквакомплекс H^+ с двумя молекулами воды:



В щелочной среде образуется *бис*-гидроксокомплекс H^+ :



В нейтральной области H^+ образует моногидроксокомплекс H^+ :



В силу квантовых эффектов этот комплекс не отличается от "обычных", связанных водородной связью в агрегаты молекул воды.

Несмотря на столь упрощенное представление о координационных свойствах H^+ , существование "комплексных" частиц $(\text{H}^+)_{\text{aq}}$, $(\text{OH}^-)_{\text{aq}}$ недавно было доказано с помощью современных физико-химических методов, в частности метода ИК-спектроскопии.

В соответствии с (6.1) лиганды с $pK_a \gtrsim 8$ будут растворять гидроксид меди при концентрации их в водной среде порядка 10^{-3} М. Хелатообразующие лиганды, такие, как свободные аминок- и фульвокислоты, будут растворять гидроксид при гораздо меньших концентрациях. Соответственно в природных водах реализуется большой набор комплексно-связанных форм ионов меди.

В отсутствие органических комплексообразователей доминирующей комплексной формой ионов меди является комплекс с неорганическим лигандом — карбонат-ионом (CuCO_3^0), доля которого достигает 60%.

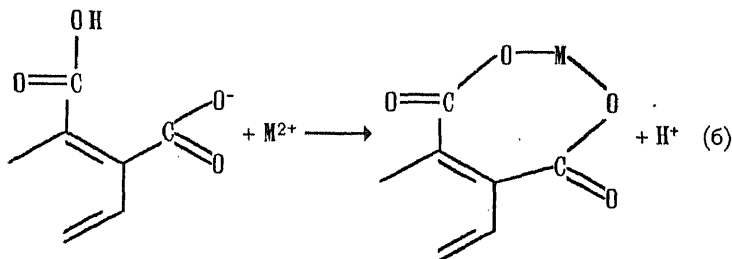
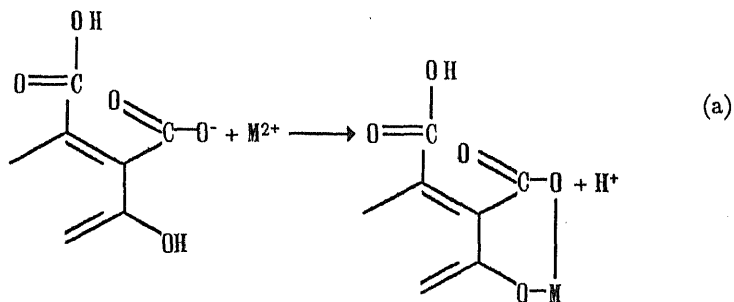
Одной из основных характеристик природной воды, связанной с формами существования металлов, является ее комплексообразующая способность (КС). Количественным выражением КС служит максимальная концентрация форм ионов металла (в г-ион/л) в природной воде в виде комплексных соединений. Очевидно, при таком определении КС различается для разных металлов и зависит от присутствия в воде конкурентных металлов, образующих комплексы с природными лигандами. Более уместно говорить либо об эффективной константе комплексообразования данного металла всей совокупностью природных лигандов, либо о содержании полидентантных лигандов, образующих с металлом прочные хелатные комплексы.

Комплексообразующая способность зависит как от природы и концентрации присутствующих в воде лигандов, так и от рН водной сре-

ды. Помимо карбонатной системы рН среды формируется кислотно-основными равновесиями с участием других кислот и оснований. Типичные концентрации низкомолекулярных лигандов в природных водах следующие: HCO_3^- (CO_3^{2-}) — $3 \cdot 10^{-3}$ М, CH_3COOH — 10^{-4} , $\text{NH}_4^+(\text{NH}_3)$ — 10^{-5} , $\text{Si}(\text{OH})_4$ ($\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) — $5 \cdot 10^{-4}$, H_2PO_4^- (HPO_4^{2-}) — 10^{-5} , $\text{H}_2\text{S}(\text{SH}^-)$ — 10^{-5} М. Кроме того, в воде присутствуют органические лиганды, такие, как этилендиамин, пиридин, аминокислоты, серосодержащие соединения, карбоновые кислоты.

Основными природными лигандами являются фульвокислоты. Вследствие наличия в составе ФК фенольных и карбоксильных групп эти вещества образуют с ионами металлов прочные хелатные комплексы.

В области рН 5–9 фульвокислоты находятся в растворе в виде ассоциатов из нескольких мономерных звеньев, молекулярная масса каждого из которых составляет около 300. Молекулярная масса ФК увеличивается с ростом рН, достигая нескольких тысяч. Комплексообразование металлов с гумусовыми соединениями возможно по салицилатному (а) или фталатному (б) типу:



Кроме того, в связывании металлов могут участвовать входящие в состав гумусовых веществ аминогруппы.

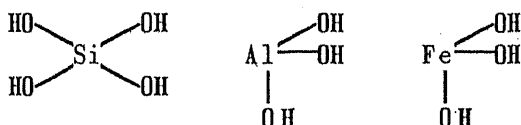
Методом ЭПР изучено комплексообразование Cu^{2+} с ФК. Установлено наличие двух центров связывания металла, образующих комплексы, прочность которых различается на порядок. Фульватные комплексы Cu^{2+} более прочные, чем гуматные. При этом максимальное число ионов Cu^{2+} связано в комплекс с фракциями ФК с молекулярной массой < 1000 . Зарегистрировано также образование смешанных фульвано-лигандных комплексов.

Гумусовые вещества участвуют в связывании и переносе ионов Fe^{3+} и других металлов. Возможна также сорбция гумусом микроколлоидных частиц.

Образование комплексов металлов с ФК в присутствии нерастворимого гидроксида приводит к зависимости содержания комплексной формы от pH с экстремумом: с ростом pH наряду с ростом степени депротонирования ФК (т.е. с увеличением числа функциональных комплексообразующих групп) уменьшается концентрация акваформы металла, находящейся в равновесии с гидроксидом.

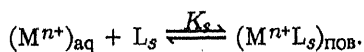
Кроме ФК природными лигандами служат белковые вещества (N-содержащие), как правило, с молекулярной массой $\lesssim 10000$.

Наряду с гомогенными комплексообразователями в природных водах присутствуют различные лигандные группы, находящиеся на поверхности твердых частиц и биоты (поверхностные лиганды). Минеральные частицы содержат гидроксильные лигандные группы



Функциональные лигандные группы присутствуют и на поверхности нерастворимого гумуса, детрита, клеток микроорганизмов: $\equiv\text{R}-\text{OH}$, $\equiv\text{R}-\text{COOH}$.

Равновесие комплексообразования ионов металлов с поверхностными лигандами L_s описывается формально тем же уравнением, что и с лигандами в растворе:



Очевидно, учет всех возможных комплексных форм металлов в реальных условиях невозможен. Сейчас находит все более широкое применение иной подход к изучению КС природных вод — без детальной расшифровки лигандного состава. Рассмотрим этот подход на

примере ионов меди, для которых состав комплексных форм наиболее разнообразен.

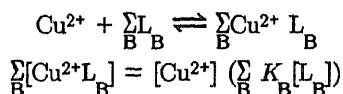
Поскольку медь биологически активна в форме акваиона (Cu^{2+}), желательно выражать различные комплексные формы через концентрацию акваиона.

При наличии твердой фазы водонерастворимых комплексов концентрация свободных ионов меди будет определяться произведением растворимости соли (или гидроксида). Если концентрация меди низка (нет твердой фазы) и условия среды — окислительные (медь находится в форме Cu^{2+}), то во внимание можно принимать лишь гомогенные и поверхностно-связанные комплексы Cu^{2+} , концентрация которых может быть выражена через акваформу:

$$C_{\text{Cu}} = [\text{Cu}^{2+}] + \sum_i [\text{CuL}_i] + \sum_s [\text{CuL}_s] = [\text{Cu}^{2+}] (1 + \sum_L K_L [L] + \sum_s K_s [L_s]),$$

где L — лиганды в растворе (включая OH^-); L_s — поверхностные лигандные группы.

Токсическое действие ионов меди связано с процессами комплексообразования Cu^{2+} с биологическими лигандами (L_B). Процесс биоконцентрирования Cu^{2+} также может быть выражен через равновесие:



Параметры $\sum_L K_L [L]$, $\sum_s K_s [L_s]$, $\sum_B K_B [L_B]$ служат эффективными константами комплексообразования иона металла (в данном случае — меди с гомогенными, поверхностными и биологическими лигандами). Совокупность этих параметров и характеризует КС природной водной среды в отношении данного металла. Зная эти параметры и валовое содержание металла, можно оценить концентрацию акваиона, гомогенных комплексных форм и поверхностно-связанных комплексов, а также количество металла, аккумулированного гидробионтами.

Модельные расчеты показывают, что поверхности могут связывать значительные количества металлов даже в присутствии органических хелатообразователей. Так, до 60% ионов меди может быть адсорбировано на поверхности коллоидных частиц за счет поверхностного связывания. Методами ЭПР и ЯМР показано, что адсорбция обусловлена образованием обычных "внутрисферных" поверхностных комплексов.

Удельная поверхность минеральных взвесей обычно гораздо меньше биологической поверхности. Кроме того, средство биологических по-

верхней выше, чем минеральных. Поэтому в основном связывание металлов в водоемах осуществляется биотой и отмершими остатками микроорганизмов.

Непрерывно оседающие частицы детрита и других седиментарных частиц действуют подобно ленте конвейера, перенося ионы металлов из водной среды в донные отложения.

Среди биоты, участвующей в связывании ионов металлов, определяющая роль принадлежит водорослям. При этом наряду с поверхностной координацией возможна физиологическая ассимиляция металлов.

Адсорбированные на поверхности тонкодисперсных частиц ионы металлов и металлокомплексы являются, по сути, нанесенными катализаторами. Каталитические свойства поверхностно-связанных комплексов могут быть выражены как слабее, так и намного сильнее, чем тех же ионов в растворе.

Поскольку лигандное окружение значительно сказывается на реакционной способности иона металла, при оценке влияния состава природных вод на его редокс-каталитическую активность целесообразно использовать эффективную концентрацию акваиона металла, обеспечивающую наблюдаемую каталитическую активность. Оценка этой эффективной концентрации может производиться по специфичной для данного металла редокс-каталитической реакции.

Вопрос о распределении иона металла по различным комплексным формам значительно усложняется при изменении окислительно-восстановительных условий среды.

§ 6.4. ВНУТРИВОДЕМНЫЙ КРУГОВОРОТ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА И РЕДОКС-СОСТОЯНИЕ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Одним из измеряемых в гидрохимии параметров природной воды является ее окислительно-восстановительный (редокс-) потенциал E_h . Эта термодинамическая по своей сути характеристика отражает суммарное относительное содержание в водной среде окислительно-восстановительных реагентов. Поскольку в воде обычно присутствует растворенный кислород, потенциал платинового электрода, помещенного в воду, имеет положительный заряд по сравнению с водородным электродом сравнения. Иначе говоря, среда окислительная. Отрицательное значение редокс-потенциала имеет место лишь в анаэробной среде, когда вместо O_2 в воде присутствует, например, H_2S . Эту ситуацию можно охарактеризовать как восстановительную или даже сверхвосстановительную.

Реальная природная вода находится не в термодинамическом, а в динамическом окислительно-восстановительном равновесии в том смысле, что окислительные и восстановительные реагенты в ней постоянно образуются и взаимопревращаются. При этом можно различать по крайней мере две редокс-подсистемы, основанные на участии в окислительно-восстановительных процессах молекулярного кислорода (медленно устанавливающееся равновесие) и пероксида водорода (быстро реагирующая подсистема).

Измеряемое значение E_h при этом определяется процессами, протекающими главным образом в "медленной" подсистеме.

При рассмотрении окислительно-восстановительных процессов в природных водах присутствие в аэробной водной среде пероксида водорода следует рассматривать как само собой разумеющееся, поскольку H_2O_2 — промежуточный продукт круговорота кислорода в окружающей среде. Образование H_2O_2 на пути восстановления O_2 до воды практически неизбежно, за исключением частных случаев.

Первое сообщение об обнаружении H_2O_2 в природной воде (в водах Мексиканского залива) было сделано американскими гидробиологами Бааленом и Марлером в 1966 г. Концентрация пероксида водорода была незначительной, порядка 10^{-7} М, и сообщение Баалена и Марлера не привлекло широкого внимания ученых. Исключение составил советский ученый В.Е. Синельников. Он изучал явление хемилюминесценции в природных водах и применил метод хемилюминесценции для измерения малых концентраций H_2O_2 .

В конце 60-х — начале 70-х годов В.Е. Синельников провел большое число измерений содержания H_2O_2 в различных природных водах нашей страны, главным образом на Волге. Везде и всюду пероксид обнаруживался, хотя концентрация его изменялась в широких пределах, достигая в ряде случаев 10^{-5} М. На основе большой совокупности полученных данных В.Е. Синельников приходит к выводу, что пероксид водорода является неотъемлемым компонентом природной водной среды.

С начала 80-х годов интерес к природному пероксиду водорода резко возрос, появилось множество публикаций по измерению H_2O_2 в объектах водной среды. Обнаружение H_2O_2 в природных водах уже не кажется удивительным, скорей удивительно, если его нет.

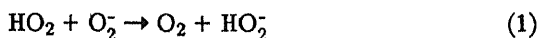
Много H_2O_2 в атмосферной влаге. В дожде содержание H_2O_2 достигает 10^{-4} М, в снеге — 10^{-5} М. Исследования, проведенные в Гренландии, показали, что H_2O_2 содержится даже в ископаемых льдах, возраст которых исчисляется десятками тысяч лет. Это позволило сделать вывод, что в атмосферной влаге в аэробной среде пероксид водорода всегда присутствовал. Вместе с осадками пероксид водорода поступал

и на сушу, и в поверхностные воды суши. Пероксид водорода образуется в природных водах и в результате внутриводоемных процессов.

Рассмотрим более подробно процессы, приводящие к образованию H_2O_2 в природных водах.

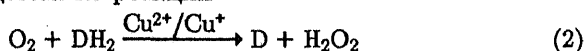
1. Упомянутое уже поступление из атмосферы в виде "готового" H_2O_2 . Измерения, проведенные американскими исследователями в Атлантическом и Тихом океанах, показали, что после дождя содержание H_2O_2 в поверхностных водах океана резко возрастает, но в течение нескольких часов уменьшается до некоторого стационарного уровня, обусловленного внутриводоемными процессами. Этот уровень претерпевает суточные колебания, что указывает на роль солнечного излучения в образовании H_2O_2 .

2. Основную роль в образовании H_2O_2 в природных водах играет солнечный свет, под действием которого образуется супероксидный радикал:



Исследования с применением фермента супероксиддисмутазы и акцепторов O_2^- -радикала показывают, что супероксидный радикал является предшественником большей части H_2O_2 , образующегося в природных водах при воздействии солнечного УФ-света.

3. Возможно двухэлектронное восстановление O_2 до H_2O_2 в редокс-каталитических процессах по реакции



Конечно же в редокс-каталитических процессах пероксид водорода может образовываться и через одноэлектронные стадии восстановления O_2 и тогда его предшественником вновь будет супероксидный радикал.

Отмеченное В.Е. Синельниковым увеличение содержания H_2O_2 в зоне выброса неочищенных городских сточных вод указывает на то, что вклад каталитических процессов окисления легкоокисляемых органических веществ в образование H_2O_2 может быть существенным.

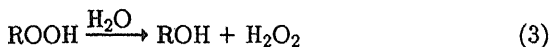
4. Биологическая эмиссия служит наиболее существенным источником H_2O_2 при наличии в воде микроводорослей. Известны многие виды водорослей, выделяющие H_2O_2 во внешнюю среду в процессе фотосинтеза. Практически все микроводоросли продуцируют H_2O_2 при действии УФ-составляющей солнечного излучения. Происходит это вследствие протекания внутриклеточных фотохимических реакций с участием светочувствительных водорастворимых компонентов клетки.

Образующиеся под действием УФ-света радикалы O_2^- рекомбинируют

в клетке (с участием супероксиддисмутазы) и избыточный пероксид водорода выводится во внешнюю среду.

Помимо микроводорослей известны некоторые бактерии, выделяющие H_2O_2 во внешнюю среду в процессе жизнедеятельности.

5. К образованию H_2O_2 могут приводить некоторые гидропероксиды, образующиеся в фотохимических и каталитических процессах при окислении органических веществ синглетным кислородом или свободными радикалами:



Содержание ROOH в природных водах обычно примерно в 10 раз меньше, чем H_2O_2 .

В общем виде скорость образования H_2O_2 в природных водах складывается из абиотического и биотического вкладов и может быть представлена в виде

$$w_f = w_{f,1} + \alpha_{f,2}B,$$

где $w_{f,1}$ — скорость абиотических реакций образования H_2O_2 ; $\alpha_{f,2}$ —

эффективная константа скорости образования H_2O_2 в биотическом канале; B — биомасса микроводорослей.

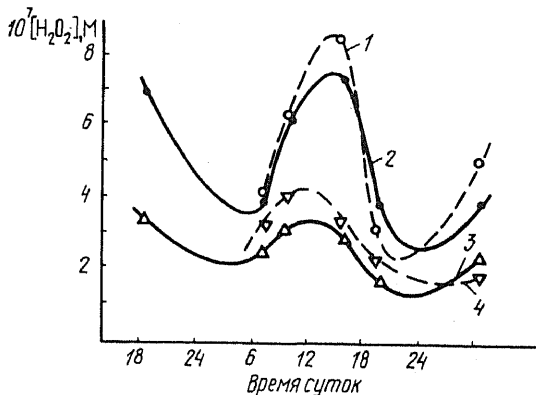


Рис. 26. Суточное изменение содержания H_2O_2 в природных водах (р. Днепр, июнь 1985 г.): 1, 2 — прибрежная заводь; 3, 4 — фарватер (сплошная линия — поверхностная проба воды, пунктирная — проба природного слоя воды)

Содержание пероксида водорода в водной среде изменяется в течение суток (рис. 26), что свидетельствует о протекании наряду с образованием также и процессов разложения H_2O_2 . Размах суточных колебаний и средний уровень содержания H_2O_2 в водной среде зависят от сезона (температура), погодных

факторов (солнечный свет) и гидрологических особенностей водоема (проточность, эффективность перемешивания слоев воды и т.д.).

Если добавить пероксид водорода в природную воду, то скорость его распада зависит от многих факторов, прежде всего от присутствия микроводорослей и от интенсивности солнечного излучения. В филь-

трованной воде скорость разложения H_2O_2 , как правило, крайне низка. На солнечном же свете в нефитрированных пробах она даже ниже, чем в темноте. Последнее обстоятельство связано с тем, что скорость образования H_2O_2 при фотоллизе водорослей выше, чем скорость ее фотохимического разрушения.

В фильтрованных пробах основной процесс разложения H_2O_2 — его каталитический распад на содержащихся в воде ионах меди и железа, а также фотохимическое разложение.

В нефитрированных пробах скорость разложения H_2O_2 пропорциональна биомассе микроводорослей и сопутствующих им бактерий. Характерная особенность кинетики разложения H_2O_2 в природных водах — осуществление двух процессов: первого и нулевого порядка по концентрации H_2O_2 (рис. 27).

Реакция первого порядка дает больший вклад при высоких концентрациях H_2O_2 . Наличие двух процессов связано с действием различных ферментативных систем микроорганизмов. Реакция первого порядка обусловлена вкладом каталазного процесса разложения H_2O_2 до кислорода и воды. Механизм реакции нулевого порядка более сложен. Хотя в разрушении H_2O_2 непосредственно участвует пероксидаза, но субстраты пероксидазного окисления поставляются дегидрогеназными реакциями, в ходе которых образуются вещества восстановительной природы — доноры H. В стационарных условиях скорость реакции разложения H_2O_2 нулевого порядка определяется скоростью образования восстановителей, взаимодействующих с H_2O_2 с участием пероксидазы в качестве катализатора.

Скорость биологических реакций разрушения H_2O_2 как первого, так и второго порядка пропорциональна биомассе водорослей:

$$w_d = (\alpha_{d,1} + \alpha_{d,2}[H_2O_2])B,$$

причем

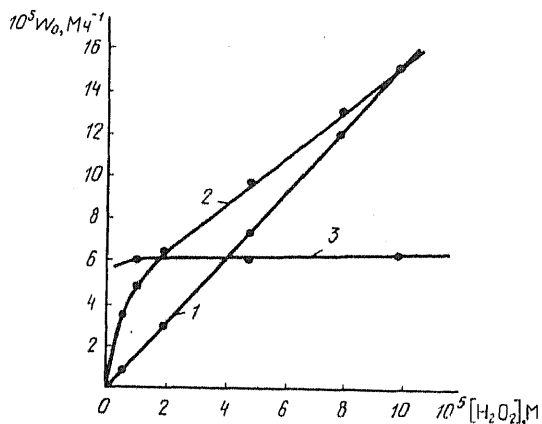


Рис. 27. Зависимость начальной скорости разложения пероксида водорода от концентрации H_2O_2 и видового состава водорослей: 1 — *Chlorella vulgaris*; 2 — *Ankistrodesmus fusiformis*; 3 — *Synechocystis sp.*

$$\varepsilon_{d,1}B = w_r = \varepsilon_r B,$$

где $\varepsilon_{d,1}$, $\varepsilon_{d,2}$, ε_r — эффективные константы скорости соответствующих процессов; w_r — скорость образования восстановительных эквивалентов — перехватчиков H_2O_2 в дегидрогеназных реакциях, пропорциональная биомассе водорослей.

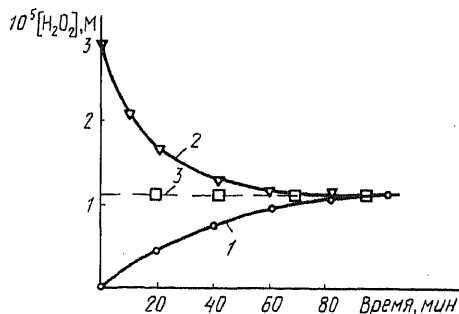


Рис. 28. Кинетические кривые наработки и разрушения H_2O_2 в присутствии культуры водорослей *Microcystis aeruginosa*: 1 — кинетика образования H_2O_2 под действием фильтрованного света ($h\nu \geq 300$ нм) ртутной лампы ДРШ-1000; 2, 3 — кинетика разрушения H_2O_2 на свету

Если природную воду или культуру водорослей одновременно подвергать воздействию солнечного УФ-излучения и добавлять туда разные количества H_2O_2 , то по прошествии некоторого времени независимо от исходной концентрации H_2O_2 в воде установится примерно одна и та же стационарная концентрация H_2O_2 (рис. 28). Может быть подобрана такая исходная концентрация H_2O_2 , при которой она не изменяется во времени. Значение этой стационарной концентрации сильно зависит от вида водорослей или состава

природного альгоценоза. В случае водорослевых культур стационарная концентрация достигает $10^{-5} - 3 \cdot 10^{-5}$ М и, по-видимому, соответствует содержанию внутриклеточной H_2O_2 при воздействии УФ-излучения.

Стационарная концентрация H_2O_2 в водной среде в естественных условиях определяется из равенства скоростей ее образования и разрушения. Приравнявая выражения для этих скоростей, легко получить

$$[H_2O_2]_s = \frac{(\varepsilon_{f,1} + \varepsilon_{f,2}B) - \varepsilon_{d,1}B}{\varepsilon_{d,2}B},$$

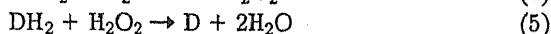
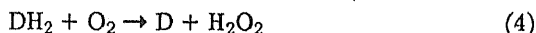
или, опуская абиотический вклад в образование H_2O_2 (при $\varepsilon_{d,1} \approx \varepsilon_r$), находим

$$[H_2O_2]_s \approx \frac{\varepsilon_{f,2} - \varepsilon_r}{\varepsilon_{d,2}}$$

Наличие разности двух величин в этих выражениях указывает на возможность реализации двух принципиально различных состояний природной водной среды (если разность положительна, то поток H_2O_2 превышает поток восстановителей; если отрицательна — поток восста-

новителей превышает поток реакционноспособных окислительных эквивалентов).

Следует подчеркнуть, что восстановительные эквиваленты, продуцируемые биотой, могут более эффективно окисляться пероксидом водорода, чем растворенным кислородом. В противном случае эти восстановители служат дополнительным источником H_2O_2 в водной среде:



Например, аскорбиновая кислота каталитически окисляется кислородом воздуха более эффективно, чем пероксидом водорода. Соответственно при окислении ее кислородом в среде накапливается H_2O_2 . Напротив, гидрохинон более эффективно окисляется пероксидом водорода. При каталитическом окислении гидрохинона кислородом воздуха H_2O_2 в среде не накапливается.

Поскольку стационарное содержание H_2O_2 в природных водах применено на два порядка ниже, чем растворенного O_2 , восстановители, регулирующие содержание в водной среде H_2O_2 , должны окисляться кислородом по крайней мере на два порядка менее эффективно, чем пероксидом водорода. При низкой природной концентрации катализаторов, в частности ионов меди, такой относительный выигрыш в эффективности процессов окисления H_2O_2 по сравнению с O_2 может быть объяснен тем, что восстановление O_2 , как правило, требует участия двух восстановленных ионов металла, тогда как восстановление H_2O_2 — одного.

При преобладании потока восстановителей над потоком H_2O_2 стационарная концентрация DH_2 будет превышать концентрацию пероксида водорода. В этом случае при определении окислительно-восстановительных эквивалентов "быстрой" подсистемы методом титрования вместо окислителя (H_2O_2) будет обнаруживаться восстановитель (DH_2). Наиболее наглядно качественное различие между двумя редокс-состояниями водной среды следует из сравнения графиков титрования проб воды пероксидом водорода (рис. 29).

В том случае, если отрезок отсекается на оси ординат (в воде присутствует H_2O_2 природного происхождения), речь идет о нормальном окислительном состоянии среды. Если же отрезок отсекается на оси абсцисс, то можно говорить о квазивосстановительном состоянии азобной водной среды. Приставка "квази" указывает на временный характер такого состояния, поскольку при наличии в воде растворенного кислорода рано или поздно (в замкнутой "медленной" подсистеме) произойдет окисление всех восстановительных эквивалентов.

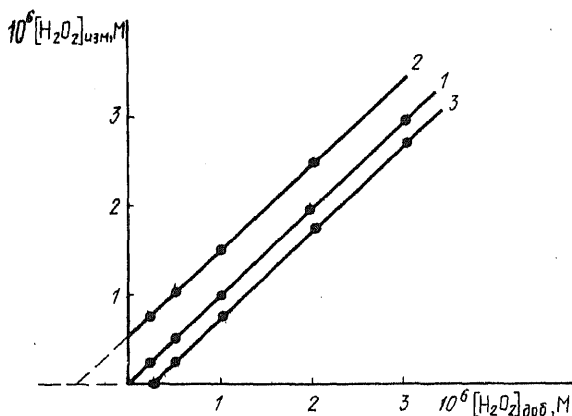


Рис. 29. Графики титрования проб воды перексидом водорода:

1 — дистиллированная вода; 2 — в воде присутствует H_2O_2 ($5 \cdot 10^{-7}$ М);
3 — в воде присутствует восстановитель ($2 \cdot 10^{-7}$ М)

Продуцентами восстановителей, формирующих квазивосстановительное редокс-состояние среды, являются сине-зеленые водоросли. В их присутствии более выражен нулевой порядок в разложении H_2O_2 (см. с. 211). Кроме того, эти водоросли "не любят" H_2O_2 : перексид водорода даже при концентрации 10^{-6} – 10^{-5} М заметно подавляет фотосинтез сине-зеленых водорослей. По-видимому, с целью нейтрализации токсичного действия H_2O_2 эти водоросли и приспособились синтезировать вещества-восстановители, эффективно взаимодействующие с перексидом водорода (рис. 30).

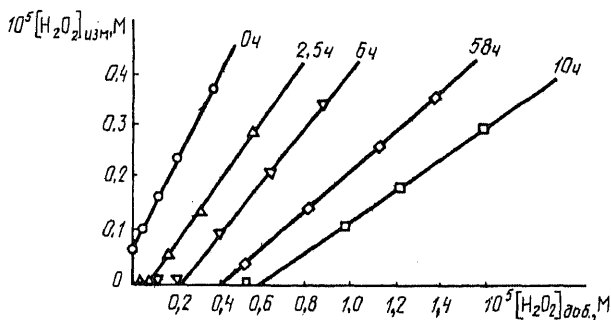
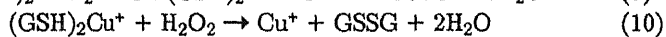
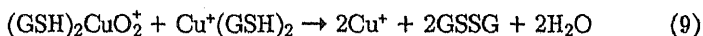
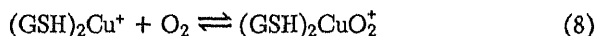
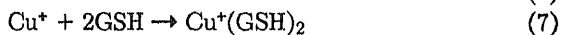


Рис. 30. Продукция титруемых H_2O_2 веществ-восстановителей в природном альгоценозе в темновых условиях (доминантный вид *Microcystis aeruginosa*)

Видно, что в темновых условиях в природной воде при конкурентной борьбе сине-зеленых водорослей за среду обитания идет процесс накопления веществ-восстановителей, титруемых H_2O_2 . Скорость образования DH_2 зависит от экологической обстановки и изменяется в широких пределах.

Природа восстановителей пока не ясна, но известно, что среди них присутствуют серосодержащие (тиольные) соединения.

Особенностью тиольных соединений является взаимодействие их с ионами меди, сопровождающееся восстановлением Cu^{2+} в Cu^+ и образованием прочных, малореакционноспособных комплексов с Cu^+ . Так, механизм окисления глутатиона (GSH) — одного из природных восстановителей, регулирующих внутриклеточные редокс-процессы, — ионами меди в присутствии O_2 и H_2O_2 , — описывается следующими реакциями:



Из реакций (6)—(10) видно, что при низких концентрациях меди скорость окисления глутатиона кислородом воздуха может быть гораздо меньше, чем пероксидом водорода. Фактически глутатион инактивирует медь, выводя ее из каталитического редокс-цикла. Соответственно при формировании в природной воде квазिवосстановительных условий значительно снижается способность водной среды к самоочищению (см. гл. 7).

Переход от нормальных окислительных условий к квазिवосстановительным сопровождается значительным изменением качественных характеристик природной водной среды. В то же время стандартные гидрохимические характеристики ее, такие, как pH, E_h , O_2 , ХПК, БПК и другие, не претерпевают сколь-нибудь заметных изменений.

Происходит такой переход обычно в водоемах, подверженных цветению сине-зеленых водорослей, незадолго до их массовой вегетации при повышении температуры до 18—20°С, при безветренной погоде. Образующийся в фотохимических процессах пероксид водорода в квазिवосстановительной среде расходуется на "титрование" восстановительных эквивалентов, выделяемых сине-зелеными водорослями.

Наиболее существенное следствие изменения редокс-состояния водной среды заключается в появлении в воде не известных ранее

факторов токсичности. В качестве биотестов могут быть взяты инфузории, дафнии, личинки рыб на самых ранних стадиях их развития. Так, инфузории *Tetrahymena pyriformis*, клетки которых делятся каждые 5 ч, при острой токсичности погибают в течение часа, а при хронической выживают, но заметно снижается их способность к размножению. Если к остротоксичной пробе воды добавлять малыми порциями H_2O_2 , то токсичность ее постепенно снижается и после оттитрования восстановительных эквивалентов среда становится биологически полноценной. Тем самым можно говорить о факторе редокс-токсичности водной среды.

Если в качестве тестовых организмов рассматривать личинки рыб, то они реагируют на редокс-состояние не сразу, а накапливают токсический эффект, который наиболее остро проявляется при переходе личинок на жаберное дыхание. Фактически личинки задыхаются при наличии в среде достаточного количества растворенного кислорода. Другими словами, при формировании в воде, в которой находятся личинки, квазивосстановительных условий они теряют способность усваивать кислород. Если в эту воду ввести ионы меди (в количестве, превышающем количество восстановителя), то личинки нормально развиваются. Снимается эффект токсичности и при периодических (для непрерывного поддержания окислительных условий среды) добавках H_2O_2 в исходных концентрациях порядка 10^{-4} М. Эти наблюдения показывают, что в квазивосстановительной среде возникает дефицит по биологически доступной меди, участвующей в формировании активных центров дыхательных ферментов.

И дефицит H_2O_2 в среде сам по себе также может быть токсичен для личинок рыб. Участие экзогенного (наружного) пероксида водорода в процессах жизнедеятельности личинок было установлено на некоторых видах рыб в аквариумных опытах.

В течение многих лет невольным участником крупномасштабного токсикологического "эксперимента" являлся Волгоградский осетровый рыболовный завод (ВОРЗ), построенный в целях компенсации ущерба, причиненного строительством Волгоградской ГЭС естественному воспроизводству этой ценной породы рыб. Известно, что 90% мировых запасов осетровых сосредоточены в Волго-Каспийском регионе и их естественные нерестилища расположены в основном на Нижней и Средней Волге. Стада осетровых (осетр, белуга, севрюга) собираются под Волгоградской плотиной и вынуждены нереститься в малоприспособленных для этого местах. Часть производителей (самцов и самок) отлавливают и с помощью специальных рыболовных методик получают созревшую икру, искусственно ее осеменяют и разводят сначала личинок, а потом молодь рыб в рыболовных прудах.

Многолетние наблюдения показали, что выживаемость личинок в течение рыбоводного сезона сильно меняется в зависимости от редокс-состояния водной среды. Усредненная качественная картина сезонного изменения выхода личинок, перешедших на смешанное питание, представлена на рис. 31, из которого видно, что, пока в воде есть H_2O_2 (среда окислительная), выживаемость личинок близка к 100%. В период неустойчивого редокс-состояния внешней среды (днем H_2O_2 появляется, к утру исчезает) выход личинок резко снижается. Когда среда полностью переходит в квазивосстановительное состояние (H_2O_2 не обнаруживается и днем), то выход личинок в этих условиях близок к нулю.

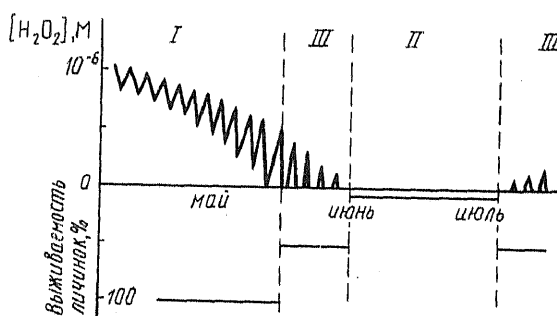


Рис. 31. Сезонное редокс-состояние водной среды (Нижняя Волга) и выхода личинок севрюги в производственных партиях ВОРЗа:

I — окислительное; II — квазивосстановительное; III — неустойчивое

Сроки наступления и продолжительность периодов неустойчивого и квазивосстановительного состояния среды могут меняться от сезона к сезону, но качественный характер сохраняется.

Считается, что непосредственной причиной (или ближайшим следствием) гибели личинок является нарушение у них жируглеродного обмена: жир не перерабатывается в гликоген, и личинка погибает, когда исчерпываются материнские запасы гликогена. Не исключено, что личинки, выжившие в условиях неустойчивого редокс-состояния среды, несут в себе отпечаток от этого периода (несбалансированность жируглеродного обмена) всю жизнь. И этот дефект может проявиться в следующие периоды жизни особи, когда единственным источником энергии становятся жировые запасы, например в преднерестовый период. Не исключено, что отмечающееся в последние годы расслоение мышечной ткани (жировыми прослойками) у производителей

осетровых — следствие перенесенного ими в личиночной стадии дефицита H_2O_2 и биологически доступных ионов меди.

До начала 70-х годов пероксид водорода в волжской воде всегда обнаруживался. В начале 80-х вместо H_2O_2 в воде стали находить вещества-восстановители, титруемые пероксидом водорода. Если принять, что массовая гибель личинок связана с формированием в воде квазивосстановительных условий, то состояние волжской водной среды начало "менять знак" в 1976 г., когда это явление было впервые отмечено на ВОРЗе. Именно в этом году были введены в строй сооружения биологической очистки наиболее крупных городов в бассейне р. Волги.

Оказалось, что в заводских условиях можно успешно бороться с этим новым токсичным фактором, добавляя в воду, в которой выращиваются личинки, пероксид водорода и ионы меди (в нетоксичных концентрациях). При таком искусственном поддержании окислительного состояния среды личинки нормально развиваются, переходят на активное питание и в выростных прудах быстро набирают вес. Жироуглеводный обмен у таких личинок протекает нормально — жир переходит в гликоген.

Гораздо хуже обстоит дело с естественными водоемами. Ведь те же заводские личинки, помещенные в волжскую воду, погибали. Пероксида водорода для поддержания окислительного состояния всей реки не напасть. Здесь нужны другие подходы: как вернуть внутриводоемным редокс-процессам необходимый для нормального функционирования водной экосистемы баланс?

Не только осетровые, но и другие виды рыб, нерестовый период которых приходится на период формирования квазивосстановительных условий среды, обречены на резкое сокращение воспроизводства. Во всяком случае на заводах по искусственному разведению растительноядных рыб также участились случаи повышенных отходов — гибели производственных партий личинок при формировании в воде квазивосстановительных условий среды.

Возникновение этих условий предшествует бурному развитию сине-зеленых водорослей. По-видимому, вещества-восстановители представляют собой одну из разновидностей альготоксинов (см. § 6.2). Одним из следствий изменения редокс-состояния среды является развитие в квазивосстановительной среде патогенной микрофлоры. Так, с распространением возбудителей чумки в период "цветения" сине-зеленых водорослей связана гибель балтийских и байкальских тюленей. Видимо, и другие проявления ухудшения санитарно-токсикологической обстановки в водах, подверженных "цветению" сине-зеленых водорослей, связаны с расбалансировкой внутриводоемных редокс-процессов.

Токсикация водной среды в отношении аэробных водных организмов на личиночной стадии их развития или микроорганизмов с интенсивным водообменом с внешней средой может быть связана с действием одного или нескольких факторов редокс-токсичности.

1. Непосредственное действие восстановителя как токсиканта (блокирование активных центров окислительно-восстановительных ферментов, нарушение внутриклеточного редокс-равновесия и др.).

2. Перевод меди в биологически недоступную форму и, как следствие, возникновение дефектных ферментных систем (апоферментов).

3. Отсутствие в среде H_2O_2 как экзогенного окислителя, участвующего при нормальных условиях в пероксидазном окислении эндогенных субстратов на ранних стадиях развития водных организмов до формирования ими собственных систем пероксидазного окисления.

4. Снижение способности водной среды к самоочищению и связанное с этим возможное накопление токсических веществ (фенолов, аминов, нитратов и др.), которые были бы окислены при наличии в среде пероксида водорода.

5. Создание благоприятных условий для возникновения и размножения патогенной микрофлоры.

§ 6.5. РОЛЬ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ В ФОРМИРОВАНИИ КАЧЕСТВА ВОДНОЙ СРЕДЫ

В формировании качества водной среды важную роль играют оседающие взвешенные частицы и донные отложения. В донных отложениях создается своя среда, свойства которой зависят от расстояния до границы раздела вода — донные отложения. В зависимости от мощности донных отложений в них могут формироваться как аэробные, так и анаэробные слои.

Значение донных отложений для водных экосистем многофакторно. Аккумулируя тяжелые металлы, некоторые минеральные и органические вещества, донные отложения способствуют самоочищению водной среды. Эта функция донных отложений зависит от гидрохимического режима на границе раздела фаз и тесно связана с такими их параметрами, как степень дисперсности, содержание органического вещества, оксидов железа и марганца, микробиальной составляющей. С другой стороны, донные отложения при определенных условиях превращаются в источник вторичного загрязнения водоема, влияют они и на внутриводоемные окислительно-восстановительные процессы. Кроме того, в донных отложениях могут осуществляться ферментативные и неферментативные процессы трансформации различных загрязняющих веществ.

Донные отложения служат для водной среды в основном источником биогенных элементов, ионов Mn^{2+} и частично ионов Fe^{2+} .

Процессы трансформации биогенных и загрязняющих веществ, а также обмен с водной средой совершаются в так называемом активном слое ила, толщина которого изменяется в зависимости от свойств донных отложений от 5 до 20 см.

Высокая растворимость минеральных форм азота определяет их высокую подвижность в системе вода — донные отложения.

Способность фосфатов обратимо сорбироваться гидроксидом железа (III), содержание которого зависит от окислительно-восстановительных условий среды, способствует высокой аккумулярующей способности ила донных отложений по отношению к P в аэробных условиях и заметному ее снижению в анаэробной среде. При формировании анаэробных или квазивосстановительных условий в поверхностном слое ила наблюдается резкое (кратковременное) увеличение потока P из донных отложений в толщу воды.

С ростом трофности водоема потоки вещества в системе вода — донные отложения возрастают: чем больше первичная продукция органического вещества, тем больше его седиментируется (в основном в виде частичек детрита), больше минерализуется в отложениях и возвращается в воду.

Коэффициент обмена β биогенных элементов, определяемый как отношение скоростей выделения элемента из отложений и накопления его в отложениях, служит показателем скорости обмена соединениями N и P в системе вода — донные отложения. Для соединений азота коэффициент β изменяется от 0,5 до 1,0 для соединений фосфора — от 0,1 до 1,0. Иными словами, от 25 до 50% N и от 10 до 50% P из поступивших на дно при седиментации биогенных элементов возвращаются в водную среду. В среднем интенсивность обмена соединениями азота в 3—8 раз меньше, чем фосфора.

Время оборота N и P в системе вода — донные отложения может быть найдено по формуле

$$t = hc/L_i$$

где h — средняя глубина водоема, м; c — средняя концентрация N(P) в воде, $кг/м^3$; L_i — поток N(P) со дна в воду, $кг/м^2/год$. Расчеты показывают, что для азота $t \approx 2-4$ года, для фосфора от года до нескольких десятков лет в зависимости от трофности водоема. Чем более высокотрофен водоем, тем меньше время оборота P. Для соединений азота наблюдается обратная корреляция: интенсивность обмена N в системе вода — донные отложения уменьшается с ростом продуктив-

ности водоема до ~ 500 г/м²/год (при дальнейшем увеличении трофности скорость обмена растет).

При оценке экологического состояния водоема важной характеристикой является редокс-состояние донных отложений, содержание и скорость образования в них веществ, эффективно взаимодействующих с H₂O₂, каталитическая активность донных отложений в процессах с участием H₂O₂, а также в процессах трансформации загрязняющих веществ.

При анализе кинетических особенностей процесса разложения H₂O₂ в присутствии взвесей донных отложений оказалось, что, как и в случае микроводорослей, вклад в разложение H₂O₂ дают два процесса — нулевого (k_0) и первого (k_1) порядка по концентрации H₂O₂. В любом случае начальная скорость пропорциональна навеске донных отложений.

Реакция нулевого порядка может приводить к формированию на границе раздела вода — донные отложения квазивосстановительных условий:

$$[H_2O_2] = (w_0 - k_0[c]) / (k_1[c]),$$

где w_0 — скорость поступления H₂O₂ из толщи воды в результате диффузии и конвективного переноса; k_0 — удельная константа скорости образования реакционноспособных в отношении H₂O₂ восстановительных эквивалентов; $[c]$ — содержание сухого вещества в активном слое ила, г/л.

Разность ($w_0 - k_0[c]$) может быть как величиной положительной (окислительное состояние среды поровых вод донных отложений), так и отрицательной (квазивосстановительное состояние). Чем больше вклад реакции нулевого порядка в скорость разложения H₂O₂, тем больше влияние донных отложений на внутриводоемные редокс-процессы вследствие формирования потока восстановительных эквивалентов в толщу воды.

Скорость разложения H₂O₂ по первому порядку, обусловленная действием фермента каталазы, может служить относительной мерой биомассы донных микроорганизмов.

Важной характеристикой донных отложений служит их окислительно-восстановительная емкость, определяемая абсолютными значениями концентраций окислительных и восстановительных эквивалентов. Для определения этой величины используют ферри-ферроцианидную систему, в которой соотношение концентраций Fe(III)/Fe(II) измеряется электрохимически. Рост потенциала системы при контакте с донными отложениями свидетельствует об окислительном состоянии среды, уменьшение — о восстановительном.

Содержание восстановительных эквивалентов, отнесенное к единице сухой массы донных отложений, может достигать нескольких г-экв/кг.

Наличие в донных отложениях восстановительных эквивалентов приводит к тому, что многие загрязняющие вещества, поступая в донные отложения, восстанавливаются. Так, ДДТ гораздо легче восстанавливается в донных отложениях, чем окисляется в водной среде. Многие красители трансформируются в сорбированном состоянии за счет первичного процесса восстановления.

Важную роль во внутриводном круговороте окислительно-восстановительных эквивалентов играют ионы марганца. Оксиды марганца (III, IV) нерастворимы в воде и находятся либо в виде метастабильных микроколлоидных частиц, либо крупных коллоидов. Поступая в донные отложения с оседающими частицами, в анаэробных условиях

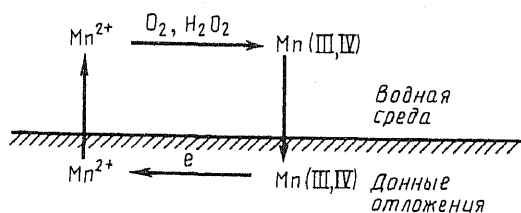


Рис. 32. Круговорот марганца в природной водной среде

оксид марганца восстанавливается до Mn^{2+} , который в силу слабовыраженных комплексобразующих свойств в донных отложениях не удерживается, поступает в толщу воды, где вновь окисляется (рис. 32). Свежеобразованные оксиды марганца весьма

эффективно захватывают другие металлы (Cu, Zn). Аналогичный круговорот, но менее эффективно, совершают ионы железа.

Процесс окисления ионов Mn^{2+} в воде до Mn (III, IV) до конца не ясен. Исследования морской среды показали, что это микробиологический процесс. Скопление оксидов марганца обнаружено в сорбированном состоянии на поверхности клеток марганцеокисляющих бактерий. По-видимому, оксиды марганца могут сорбироваться и взвешенными (седиментарными) частицами.

Помимо биологического канала окисления Mn^{2+} существует и абиотический канал с участием пероксида водорода и свободных радикалов. Дело в том, что в отсутствие специфических лигандов ионы Mn^{2+} кислородом не окисляются, одноэлектронное окисление Mn^{2+} способны осуществлять лишь наиболее реакционноспособные радикалы типа OH. Пероксид водорода взаимодействует с Mn^{2+} в присутствии хелатообразующих лигандов двухэлектронно — с первичным образованием Mn^{4+} . При низких концентрациях лигандов, H_2O_2 и субстратов окисления возможно образование метастабильных микроколлоидных частиц

оксидов марганца, которые при наличии в воде O_2^- (эффективных доноров электрона) могут частично восстанавливаться с образованием микроколлоидов смешанно-валентного марганца (III, IV).

Модельные радиационно-химические исследования метастабильных микроколлоидов Mn(III, IV) (при радиационном воздействии они легче всего образуются) показали, что эти частицы обладают сильными окислительными свойствами. Чем больше размер частиц, тем менее эти свойства выражены. Обычные, в десятки раз более крупные термодинамически равновесные частицы оксидов марганца малореакционноспособны и восстанавливаются лишь оседая на дно в составе седиментарных частиц. Свежеобразованные микроколлоидные частицы, характеризующиеся большим отношением поверхность/объем, реагируют с различными органическими веществами весьма эффективно.

Существенно при этом именно смешанно-валентное состояние окисления марганца в составе микроколлоидной частицы. В силу особенной электронной структуры d^3 в состоянии окисления +4 ионы марганца крайне инертны и не проявляют выраженных окислительных свойств, несмотря на большой окислительный потенциал иона Mn(IV). В состоянии окисления +3 высокий окислительный потенциал сочетается с высокой кинетической лабильностью координационной сферы марганца в реакциях лигандного замещения. В силу этого возможно осуществление внутрисферных реакций окисления различных субстратов, взаимодействующих с микроколлоидной частицей. При восстановлении Mn(III) в составе микроколлоидной частицы образуется Mn(II), который диспропорционирует с соседним Mn(IV) с образованием в составе частицы уже двух ионов Mn(III), т.е. в результате взаимодействия с субстратом окислительная способность частицы Mn(III, IV) еще больше возрастает. Очевидно, процесс окисления будет идти лавинообразно до тех пор, пока весь оксид марганца не восстановится до Mn^{2+} , и кластер не распадется, либо пока не окислится весь субстрат.

Такие микроколлоидные частицы марганца легче всего образуются в условиях радиационного загрязнения местности, в частности они были обнаружены в Киевском водохранилище после аварии на Чернобыльской АЭС, а позже в р. Днепр и Припять. Кроме того, такого рода частицы были зарегистрированы в рыбоводных прудах, расположенных вблизи ГРЭС, а также других водных объектах, главным образом в весенние месяцы года. По-видимому, образование этих микроколлоидных "сверхокислителей" происходит при чрезмерной интенсификации свободнорадикальных процессов. При радиационном загрязнении водной среды причина такой интенсификации очевидна.

В других случаях причины появления "сверхокислителей" не установлены, но, по-видимому, связаны с фотохимическими процессами инициирования свободных радикалов.

Сверхокислительное состояние водной среды (когда в воде регистрируются мелкодисперсные взвеси, несущие сверхокислительные эквиваленты) весьма токсично в отношении взрослых рыб. Оседая на жабрах и попадая в кишечный тракт, микроколлоидные сверхокислительные частицы приводят к окислению органической ткани, к разрушению жабр и в итоге к гибели рыб. Масштабы гибели растительноядных и частичковых рыб из-за этого нового неблагоприятного явления природы, вызванного к жизни человеческой деятельностью, огромны. Управлять этим процессом удается лишь в пределах рыбоводных заводов (чтобы оттитровать "сверхокислитель", в воду достаточно добавить восстановитель типа аскорбиновой кислоты). В естественных же водоемах бороться необходимо не со следствием, а с причиной, т.е. не допускать чрезмерной интенсификации радикальных процессов в условиях загрязнения среды ионами марганца либо не допустить загрязнения среды этими ионами.

Таким образом, внутриводоемный круговорот биогенных элементов, а также окислительно-восстановительных эквивалентов отвечает за биологическую полноценность водной среды, сбалансированность химико-биологических процессов в системе водная среда — организмы гидробионтов — донные отложения. Вмешательство человека в круговорот биогенных веществ вызвало к жизни массовое развитие сине-зеленых водорослей, многие виды которых токсичны для рыб и теплокровных животных. Кроме того, сине-зеленые водоросли оказывают существенное влияние на внутриводоемные окислительно-восстановительные процессы с участием пероксида водорода. Нехватка же пероксида водорода в водной среде приводит к появлению новых факторов токсичности среды в отношении аэробных водных организмов с интенсивным водообменом с внешней средой. С разбалансировкой внутриводоемных окислительно-восстановительных процессов связано и появление другого фактора токсичности среды — образование "горячих" частиц, несущих сверхокислительные эквиваленты. Причиной возникновения сверхокислительного состояния водной среды служат загрязнение ее ионами марганца и интенсификация свободно-радикальных процессов, сопряженных с круговоротом H_2O_2 и фотохимическими процессами, протекающими в природных водах под действием солнечного излучения. Эти процессы играют важную роль и в системе самоочищения природной водной среды.

ЛИТЕРАТУРА

- Алабастрер Д., Ллойд Р. Критерии качества воды для пресноводных рыб. — М.: Легкая пищевая промышленность, 1984. — 343 с.
- Белоусова М.Я., Ангуль Т.В., Сафонова Н.С. и др. Основные свойства нормируемых в водах органических соединений. — М.: Наука, 1987. — 104 с.
- Вернадский В.И. Живое вещество и химия моря. — Пг.: Научн. хим.-техн. изд-во, 1923. — 37 с.
- Зернов С.Н. Общая гидробиология. — М.: Наука, 1949. — 588 с.
- Константинов А.С. Общая гидробиология. — М.: Высшая школа, 1986. — 469 с.
- Кульский Л.А., Сиренко Л.А., Шкавро З.Н. Фитопланктон и вода. — Киев: Наукова Думка, 1986. — 134 с.
- Линник П.Н., Набиванец Б.И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 270 с.
- Машнева Н.И., Родионова Л.Ф., Куприянова А.М. и др. Биологические исследования радиоактивного загрязнения водоемов. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 113 с.
- Новиков Ю.В., Ласточкина К.О., Болдина З.Н. Методы исследования качества воды водоемов. — М.: Медицина, 1990. — 400 с.
- Поликарпов Г.Г., Лазаренко Г.Е., Кулебакина Л.Г. и др. Морская радиохимическая экология и проблема загрязнений. — Киев: Наукова думка, 1984. — 182 с.
- Сакевич А.И. Экзометаболиты пресноводных водорослей. — Киев: Наукова думка, 1985. — 197 с.
- Сиренко Л.А. Физиологические основы размножения сине-зеленых водорослей в водохранилищах. — Киев: Наукова думка, 1972. — 203 с.
- Сиренко Л.А., Кошицкая В.Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. — Киев: Наукова думка, 1988. — 256 с.
- Сиренко Л.А., Гавриленко М.Я. "Цветение" воды и евтрофирование. — Киев: Наукова думка, 1978. — 231 с.
- Скурлатов Ю.И., Дука Г.Г. Химия и жизнь воды. — Кишинев: Карта молдавянэске, 1990. — 128 с.
- Тамбиев А.Х. Реакционная способность экзометаболитов растений. — М.: Изд-во МГУ, 1984. — 73 с.
- Федосеев И.А., Плахотник А.Ф. Человек и гидросфера: Краткая история взаимодействия. — М.: Наука, 1985. — 165 с.
- Экологическая химия водной среды/Материалы I Всес.школы, Кишинев, 1985/Под ред. Ю.И.Скурлатова. — М.: ЦМП ГКНТ, 1988. — 362 с.

ГЛАВА 7

ПРОЦЕССЫ САМООЧИЩЕНИЯ ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМ

Под самоочищением водной среды понимают совокупность физических, биологических и химических внутриводоемных процессов, направленных на снижение содержания загрязняющих веществ (ЗВ) в воде до уровня, не представляющего угрозы для функционирования экосистемы.

§ 7.1. ВИДЫ ЗАГРЯЗНЕНИЙ И КАНАЛЫ САМООЧИЩЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Вклад отдельных процессов в способность природной водной среды к самоочищению зависит от природы ЗВ. В соответствии с этим загрязняющие вещества условно можно разделить на три группы.

1. Так называемые консервативные вещества — неразлагающиеся или разлагающиеся в природной среде очень медленно. Это ионы металлов, минеральные соли, гидрофобные соединения типа хлорорганических пестицидов, нефтяные углеводороды. К этой группе ЗВ можно отнести и радионуклиды. Снижение концентраций консервативных веществ в водной среде происходит лишь за счет разбавления, физических процессов массопереноса, физико-химических процессов комплексообразования, сорбции и бионакопления. Самоочищение имеет кажущийся характер, поскольку происходит лишь перераспределение и расселение загрязняющего вещества в окружающей среде, загрязнение им сопредельных объектов.

2. Биогенные вещества, участвующие в биологическом круговороте, минеральные формы азота и фосфора, легкоусвояемые органические соединения. В этом случае самоочищение водной среды происходит преимущественно за счет биохимических процессов.

3. Водорастворимые вещества, не вовлекаемые в биологический круговорот, зачастую токсичные, промышленного и сельскохозяйственного происхождения. Самоочищение водной среды от этих веществ осуществляется в основном за счет их химической и микробиологической трансформации.

В общем случае различные ЗВ участвуют в совокупности процессов массопереноса и трансформации.

Наиболее значимыми для самоочищения водной среды являются: а) физические процессы массопереноса: разбавление (перемешивание), вынос ЗВ в соседние водоемы (вниз по течению), испарение, сорбция (взвешенными частицами и донными отложениями), бионакопление; б) микробиологическая трансформация; в) химическая трансформация: гидролиз, фотолит, окисление.

Рассмотрим некоторые из этих процессов подробнее.

§ 7.2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ

Испарение и растворение газов на поверхности раздела воздух — вода имеет важное значение для массопереноса веществ с высокой летучестью. Поскольку процессы испарения — растворения зачастую неравновесны, для описания кинетики используют различные физико-математические модели. Наиболее широко применяется так называемая двух- пленочная модель. Согласно этой модели, как в газовой, так и в жидкой фазах имеются две зоны: зона молекулярной диффузии с градиентом концентрации вблизи поверхности раздела фаз и зона конвективного транспорта вещества (при постоянной концентрации) вдали от поверхности (рис. 33).

В рамках модели можно рассчитать поток вещества через поверхность раздела в виде функции независимо измеряемых параметров водной системы и данного вещества. В частности, поток зависит от значения константы Генри (от отношения давления насыщенных паров к растворимости в воде) и от скорости молекулярной диффузии вблизи поверхности раздела фаз.

Скорость молекулярной диффузии может быть оценена, например, из данных по скорости поглощения кислорода предварительно деаэрированной водой (скорости реаэрации) с учетом испарения воды и

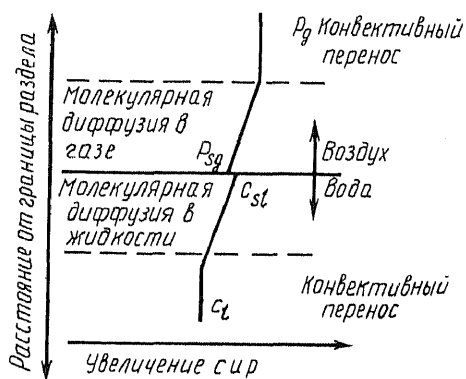


Рис. 33. Двухпленочная модель газо-жидкостной поверхности:

c_l — концентрация вещества в толще воды; p_g — парциальное давление в толще воздуха; c_{sl} — концентрация в воде на поверхности раздела; p_{g0} — парциальное давление в воздухе на поверхности раздела

скорости ветра. При наличии турбулентности для потока вещества $P[N_p, \text{моль}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})]$ из водной фазы в воздух применяется уравнение

$$N_p = K\Delta[P], \quad (7.1)$$

где K — коэффициент массопереноса (испарения или растворения), $\text{см}/\text{с}$; $\Delta[P]$ — градиент концентрации вещества P в водной фазе. В случае испарения (или растворения) коэффициент массопереноса ЗВ через границу раздела вода — воздух в выражении (7.1) может быть представлен в виде

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{K_l} + \frac{c_l}{HK_g c_g},$$

где $K_{l(g)}$ — коэффициент массопереноса в жидкости (в газе); $c_{l(g)}$ — молярная концентрация в воде (воздухе) при существующих температурах и давлении; H — константа Генри, выраженная через молярные фракции P в воздухе и в воде.

Величины K_l , K_g зависят от скорости воздуха над поверхностью воды. Обычно предполагается, что приповерхностная скорость воды составляет 3,5% от скорости ветра над водой.

На коэффициент испарения ЗВ заметное влияние оказывает испарение воды. Это связано с тем, что в силу высокой концентрации вода переходит через границу раздела воздух — вода со скоростью, в несколько тысяч раз превышающей скорость испарения любого другого компонента.

Для приближенной оценки скорости испарения веществ на поверхности раздела вода — воздух может быть использовано уравнение Кнудсена

$$N_p = \beta p_p [M/(2\pi RT)]^{1/2}, \quad (7.2)$$

где $\beta = (2,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-5}$ — множитель, учитывающий испарение вещества в воздух (а не в вакуум); p_p — давление паров вещества P ; M — молекулярная масса P ; T — абсолютная температура.

Время, за которое концентрация вещества в жидкой фазе уменьшается вдвое за счет испарения, определяется соотношением

$$t_{1/2} = 0,69 d / (\beta H f), \quad (7.3)$$

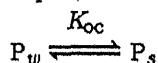
где d — глубина слоя воды, из которого происходит испарение; $H = 16,04 p_p M / (TS_p)$ — константа Генри; S_p — растворимость вещества P в воде, $\text{мг}/\text{л}$; $f = [M/(2\pi RT)]^{1/2}$.

Из уравнений (7.2) — (7.3) следует, что чем выше давление паров вещества, тем быстрее при прочих равных условиях оно испаряется. Напротив, вещества с низким давлением паров и высокой растворимостью в воде меньше подвержены процессам испарения по сравнению с веществами, характеризующимися высокими значениями p и меньшей растворимостью. Из данных табл. 28 следует, что наиболее быстро испаряются низкомолекулярные алифатические и ароматические углеводороды, в особенности алканы, циклоалканы и бензолы.

Т а б л и ц а 28. Физико-химические параметры газожидкостных процессов (25 °С, рН = 7)

Вещество	Давление паров, Па	Растворимость, мг/л	$t_{1/2}$, ч
Бензол	12700	1780	0,065
<i>n</i> -Ксилол	1170	180	0,71
Фенантрен	0,2	1,2	$4,2 \cdot 10^4$
Антрацен	0,001	0,04	$5,3 \cdot 10^5$
Пирен	0,001	0,14	$8,3 \cdot 10^5$
Этилбензол	935	152	0,81
Гексахлорбензол	0,0015	0,11	$5,7 \cdot 10^5$
ДДТ	$2,2 \cdot 10^{-5}$	0,003	$3,1 \cdot 10^7$
<i>n</i> -Декан	175	0,05	4,7
Линдан	0,017	17	$4,9 \cdot 10^3$
<i>n</i> -Пентан	68400	40	0,012
Циклогексан	10245	55	0,08

Сорбционные процессы занимают важное место в перераспределении в водных объектах нейтральных, как правило, гидрофобных молекул. Равновесие сорбционного процесса можно записать в виде



где P_w — вещество Р в водной фазе; P_s — вещество Р в сорбированном состоянии; K_{oc} — коэффициент распределения вещества Р в системе органическое вещество — вода:

$$K_{oc} = [P_s]/[P_w].$$

Величины K_{oc} для разных химических веществ зависят от коэффициентов активности веществ в воде при относительно постоянных коэф-

коэффициентах активности в органической фазе. Этим, в частности, обусловлено существование корреляции между коэффициентами распределения в системах октанол — вода (K_{OW}) и твердое органическое вещество — вода (K_{OC})

$$K_{OC} \approx 0,4 K_{OW},$$

а также между K_{OW} и фактором биоконцентрирования загрязняющих веществ K_B .

Величина K_{OW} связана с растворимостью вещества в воде S простым соотношением

$$\lg(K_{OW}) = (4,5 \div 0,75) \lg S \text{ (мг/л)}.$$

Это соотношение выполняется для многих классов органических соединений, включая углеводороды, галогенированные углеводороды, ароматические кислоты, хлорорганические пестициды, полихлорированные бифенилы.

В природных сорбентах органическое вещество составляет лишь некоторую долю от массы сорбента, поэтому коэффициент распределения вещества P в системе сорбент — вода (K_P) принято нормировать на содержание органического углерода (OC) в сорбенте:

$$K_P = K_{OC}[OC],$$

где [OC] — содержание органического вещества в сорбенте.

При этом доля сорбированного вещества в водной среде (F) описывается уравнением

$$F = \frac{K_P [C]}{1 + K_P [C]},$$

где [C] — концентрация суспензированного в воде сорбента. С ростом [C] величина F стремится к 1, т.е. все вещество P будет находиться в сорбированном состоянии. В донных отложениях величина [C] велика, так что для многих загрязняющих веществ $K_P [C] \gg 1$. В открытых водоемах обратная ситуация: сорбция оказывается существенной только для соединений с $K_{OC} \gtrsim 10^5$.

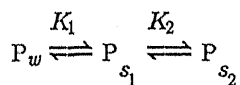
Американские исследователи изучали распределение инсектицида дильдрин — типичного представителя гидрофобных ЗВ в водохранилище Коралвилл (США). Они обнаружили, что 40% поступившего в

водохранилище дильдрин осаждается на дно и скапливается в донных отложениях, 50% выносится вниз по течению через шлюзы. Около 10% поступившего дильдрин накапливалось в рыбах. В толще воды дильдрин распределяется следующим образом: 64% накапливается в рыбах, 24% растворяется в воде и 12% сорбируется взвешенными твердыми частицами. Концентрация вещества в рыбах и донных отложениях находилась в равновесии со средней концентрацией растворенного дильдрин, причем количество дильдрин в рыбах было прямо пропорционально содержанию в них жира и концентрации в воде независимо от характера питания, вида, массы, размера рыб или других условий. Данные полевых измерений соответствовали лабораторным измерениям, нормированным на содержание жира, и соответствовали коэффициенту распределения в системе октанол — вода.

По-видимому, такое равновесное распределение — общее правило концентрирования гидрофобных (липофильных) соединений в неполлярных фракциях седиментарных частиц и гидробионтов.

Предположение о равновесности сорбционных процессов может не выполняться, если вещество претерпевает химические превращения. В этом случае скорость процессов сорбции — десорбции может лимитировать скорость химической трансформации ЗВ.

Изучение кинетики процессов сорбции показало наличие двух стадий:



На первой стадии сорбция вещества протекает быстро и обратимо. Это поверхностная сорбция. Дальнейшее проникновение вещества внутрь макромолекулярного клубка твердого органического сорбента — процесс медленный и может протекать в течение нескольких суток. Доля поверхностно-сорбированного вещества обычно составляет 0,35 — 0,6.

Сорбция многих загрязняющих веществ с растворимостью в воде менее 10^{-3} М является одним из основных процессов удаления химического вещества из жидкой фазы. К таким веществам относятся хлорорганические пестициды, полихлорбифенилы, полиароматические углеводороды. Эти соединения малорастворимы в воде и имеют большие значения K_{ow} ($10^4 — 10^7$). Для них сорбция является наиболее эффективным процессом самоочищения водной среды.

§ 7.3. МИКРОБИОЛОГИЧЕСКОЕ САМООЧИЩЕНИЕ

Микробиологическая трансформация ЗВ считается одним из основных каналов самоочищения природной водной среды. Микробиологи-

ческие биохимические процессы включают реакции нескольких типов. Это реакции с участием окислительно-восстановительных и гидролитических ферментов (оксидаз, оксигеназ, дегидрогеназ, гидролаз и др.). Оптимальная температура для протекания процессов биодegradации ЗВ составляет 25–30 °С.

Рост микробной популяции в отсутствие лимитирующих факторов окружающей среды описывается уравнением

$$dB/dt = \mu B,$$

где μ — удельная константа роста; B — биомасса микроорганизмов или численность популяции.

При наличии лимитирующих факторов скорость потребления лимитирующего рост культуры субстрата P ограничена:

$$\mu = \mu(\max)[P]/(K_{Pb} + [P]),$$

где $\mu(\max)$ — максимальная удельная константа роста, достигаемая при избытке субстрата в отсутствие лимитирования; K_{Pb} — константа насыщения, численно равная концентрации $[P]$, при которой скорость роста популяции вдвое меньше максимально возможной.

Уравнение, описывающее поведение $[P]$ во времени и таким образом применимое для описания динамики микробиологической трансформации вещества P , может быть записано в виде

$$d[P]/dt = (-\mu(\max)/\gamma)[P]B/(K_{Pb} + [P]), \quad (7.4)$$

где γ — коэффициент выхода в виде вновь образующихся клеток или прироста биомассы на единицу утилизируемого вещества.

В случае следовых концентраций ЗВ ($[P] \ll K_{Pb}$) уравнение (7.4) упрощается:

$$d[P]/dt = -\mu(\max)B[P]/(\gamma K_{Pb}). \quad (7.5)$$

Фактически это кинетическое уравнение второго порядка, типичное для химической кинетики. Величину $\mu(\max)/(\gamma K_{Pb})$ по аналогии можно назвать константой скорости биолиза, выражаемую в единицах концентрация вещества/время (клетки/л), если размер популяции B выражен в клетки/л.

Несмотря на то что уравнения (7.4) — (7.5) хорошо описывают лабораторные эксперименты, применение их к природным условиям затруднено. В природных условиях микробное сообщество получает энергию из различных источников. При этом виды, существующие на следовых количествах того или иного ЗВ как на единственном источнике углерода, находятся в состоянии конкуренции друг с другом. При наличии в среде нескольких источников углерода предположение о том, что вещество Р лимитирует рост популяции, может нарушаться. При этом понятие выхода клеток (γ) на единицу утилизируемого вещества Р неприменимо. Если вещество Р трансформируется микробиологически без изменения размеров популяции, то величина γ стремится к нулю. Это явление называют *кометаболизмом*.

Таким образом, скорость микробиологической трансформации вещества зависит не только от его химических свойств и структуры, но и от метаболической способности микробного сообщества. На практике это учитывается уравнением второго порядка:

$$d[P]/dt = -k_B B [P] = -k_b [P]. \quad (7.6)$$

При этом подразумевается, что биолиз осуществляется по реакции первого порядка по концентрации вещества Р и скорость его пропорциональна микробальной активности среды (k_b).

Кинетика псевдопервого порядка трансформации некоторых ЗВ при фиксированных размерах популяции и прямо пропорциональный рост константы скорости с ростом численности бактерий во многих случаях доказаны экспериментально. Более того, в ряде случаев удельная константа скорости биолиза k_B не зависит от фазы роста популяции, от местности и видового состава микробного сообщества. Как правило, константа скорости микробиологической трансформации ЗВ коррелирует с константой скорости щелочного гидролиза вещества:

$$\lg k_B = a + b \lg k_{\text{ОН}}$$

Это свидетельствует о роли гидролитических процессов в микробиологической трансформации веществ, подверженных щелочному гидролизу.

В естественных условиях средних широт в результате микробиологических процессов наиболее быстро распадаются *n*-алканы (на 60—90% за три недели). Разветвленные алканы и циклоалканы распадаются медленней, чем *n*-алканы, — за неделю на 40%. Низкомолекулярные ароматические углеводороды минерализуются быстрее насы-

ценных углеводов, однако полиароматические углеводороды разрушаются медленно. Биodeградация ароматических углеводов сопровождается раскрытием ароматических колец за счет промежуточного образования *ortho*-диолов. Фенолы и крезолы разрушаются микроорганизмами весьма эффективно. Замещенные ди- и трихлорфенолы разлагаются полностью в донных отложениях в течение 5–7 дней, нитрофенолы — в течение 14–20 дней.

Несмотря на имеющиеся примеры удовлетворительного описания микробиологических процессов самоочищения с помощью уравнения (7.6), встречаются и вариации k_B , которые трудно объяснить. На процессы биodeградации ЗВ оказывают влияние множество факторов — освещение, содержание в воде O_2 , питательных веществ, кофакторов.

Даже если микроорганизмы обладают необходимым для разрушения ЗВ набором ферментов, они могут не проявлять активности из-за отсутствия дополнительных субстратов или кофакторов. Поэтому многие ЗВ могут микробиологически распадаться только в условиях кометаболизма, т.е. при обеспечении соответствующими косубстратами, кофакторами и т.д.

В природных условиях возможна ситуация, когда трансформация того или иного ЗВ, осуществляемая под действием немногочисленных второстепенных представителей микробного сообщества, будет описываться уравнением первого порядка, в то время как ее скорость не будет зависеть от размеров и численности доминантных микробальных видов.

Фактически, несмотря на высокие потенциальные возможности бактерий в отношении химической трансформации ЗВ, в природных условиях они не всегда могут быть реализованы. Так, внесение активных микроорганизмов в водоем зачастую не оказывает влияния на скорость трансформации ЗВ в природных условиях.

Необходимо остановиться на еще одной особенности микробиологических процессов трансформации ксенобиотиков (от греч. ксенос — чужой, биос — жизнь). Это возможность образования продуктов трансформации, которые оказываются более токсичными, канцерогенными и мутагенными соединениями, чем исходные вещества. Возник даже специальный термин "токсификация", т.е. процесс, при котором исходно малотоксичный ксенобиотик подвергается в организме воздействию ферментов и становится более токсичным. Это касается трансформации некоторых ароматических аминов (гидроксילирование), соединений, содержащих ароматические нитро- и азогруппы (образование нитрозосоединений), ароматических соединений (образование эпоксидов) и др.

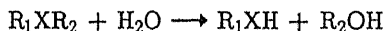
§ 7.4. ХИМИЧЕСКОЕ САМООЧИЩЕНИЕ

Процессы перераспределения загрязняющих веществ в водной среде могут сопровождаться их химической трансформацией. При этом трансформация веществ может осуществляться как в растворенном, так и в сорбированном состояниях. Рассмотрим некоторые особенности кинетики трансформации загрязняющих веществ в природных водах в результате процессов гидролиза, фотолиза и окисления.

7.4.1. Гидролиз

Многие загрязняющие вещества являются слабыми кислотами или основаниями и участвуют в кислотно-основных превращениях. Эти процессы могут рассматриваться как равновесные, поскольку процессы гидролитической трансформации ЗВ совершаются в другой временной шкале.

Как правило, гидролизу подвергаются эфиры и амиды карбоновых и различных фосфорсодержащих кислот. При этом вода участвует в реакции не только как растворитель, но и как реагент:



Реакции гидролиза могут осуществляться как некаталитически, так и с участием в качестве катализаторов растворенных в природных водах кислот и оснований. Соответственно константа скорости гидролиза ЗВ может быть представлена в виде

$$k_r = k_w + \sum_H k_H [H],$$

где k_H — биомолекулярная константа скорости гидролиза при участии катализатора H; k_w — константа скорости гидролиза данного вещества в дистиллированной воде:

$$k_w = k_a[H^+] + k_n + k_{OH^-}[OH^-],$$

где k_a , k_{OH^-} , k_n — константы скорости кислотного, щелочного и нейтрального гидролиза соответственно.

Количественный анализ, проведенный американскими исследователями, показал, что вклад различных кислот и оснований, содержащихся в природных водах, в величину k_r не превышает 10%. Это озна-

чает, что в отсутствие других катализаторов (например, гидролитических ферментов) константа скорости гидролиза ЗВ в природной и дистиллированной воде при том же значении рН среды примерно одинакова.

Сложные эфиры карбоновых кислот широко используются в качестве гербицидов, при их гидролизе образуются соответствующие карбоновая кислота и спирт. Амиды карбоновых кислот гидролизуются с образованием кислоты и амина. Гидролиз характерен для производных карбаминовой кислоты ($\text{HO}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$) с заместителями у атома азота или HO -группы. В результате гидролиза разрываются связи $\text{C}-\text{O}$ и $\text{N}-\text{C}$.

Относительно легко гидролизуются фосфорорганические соединения, обладающие высокой инсектицидной активностью. Эфиры и амиды фосфорной кислоты гидролизуются до фосфорной кислоты. Тиофосфаты более устойчивы к гидролизу, чем фосфаты. Характерное время гидролиза некоторых фосфорорганических инсектицидов представлено в табл. 29.

Т а б л и ц а 29. Полу период гидролиза фосфорорганических инсектицидов (В.С.Петросян, 1988)

Инсектицид	$t_{1/2}$
Фосмет	7,1 ч
Диалифор	14,0 ч
Малатион	10,5 сут
Дикалтон	29 сут
Диметилпаратион	53 сут
Паратион	130 сут

Имеющиеся немногочисленные данные показывают, что константа скорости гидролиза вещества в сорбированном состоянии мало отличается от константы скорости аналогичных процессов в гомогенной водной среде (менее чем в три раза). Соответственно в открытых водоемах, где доля ЗВ в сорбированном состоянии невелика, вкладом седиментарных частиц в гидролитическую трансформацию веществ можно пренебречь.

7.4.2. Фотолитиз

Фотолитические превращения ЗВ осуществляются в природной водной среде под действием ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения.

Поверхности Земли достигает свет длиной волны ≥ 300 нм, причем интенсивность УФ-излучения зависит от толщины озонового слоя и может претерпевать значительные изменения под воздействием как природных, так и антропогенных факторов. Несмотря на то что доля УФ-составляющей в общем потоке энергии солнечного излучения невелика, в химических превращениях большинства ЗВ участвует свет с длиной волны ≤ 350 нм. Фотохимически активен свет в области перекрывания спектра солнечного излучения и спектра поглощения рассматриваемого вещества. Эта область спектра солнечного излучения представляет собой "спектр действия" (рис. 34). Для большинства ЗВ максимум "спектра действия" находится в диапазоне длин волн 310—330 нм.

Фотохимические превращения ЗВ в природных водах могут осуществляться в результате прямого и сенсибилизированного фотолиза — при участии свободных радикалов и электронно-возбужденных частиц. Реакции прямого фотолиза происходят, если химическое превращение претерпевает вещество, поглощающее свет. Скорость трансформации вещества Р при прямом фотолизе (w_d) определяется скоростью поглощения квантов света $k_a(\lambda)$ и квантовым выходом процесса $\varphi(\lambda)$:

$$w_d = \int_{\lambda} k_a(\lambda)\varphi(\lambda)d(\lambda).$$

Квантовый выход характеризует вероятность осуществления химической реакции при поглощении одного кванта света. Обычно квантовый выход слабо зависит от длины волны λ .

Величина $k_a(\lambda)$ определяется интенсивностью солнечного излучения и его "спектром действия". Эта величина поддается как непосредственному определению, так и численному расчету на основе лабораторных измерений. Если использовать дискретные длины волн в области максимума "спектра действия", то скорость поглощения квантов света определяется простым соотношением

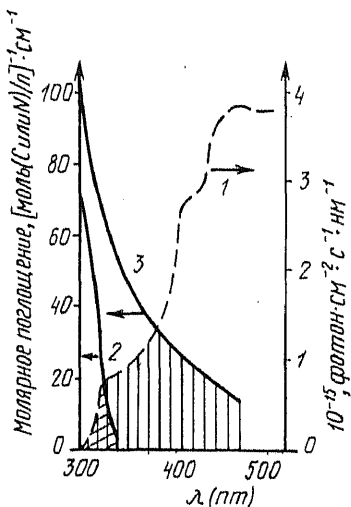


Рис. 34. Спектр действия солнечного излучения (заштрихованные участки): 1 — УФ-составляющая спектра солнечного излучения (уровень моря, полдень, лето, 40° с.ш.); 2, 3 — длинноволновое крыло УФ-спектра поглощения 10^{-3} М NO_3^- (2) и 4 мг/л РОВ (Сорг=3 · 10⁻⁴ М С) (3)

$$k_{a,\lambda} = I_{0,\lambda}(1 - e^{-2,3D_\lambda}) \approx 2,31 I_{0,\lambda} D_\lambda,$$

где $I_{0,\lambda}$ — интенсивность падающего света; $D_\lambda = \varepsilon_\lambda cl$ — оптическая плотность раствора при длине оптического пути l ; c — концентрация поглощающего свет вещества; ε_λ — коэффициент экстинкции данного вещества на длине волны λ .

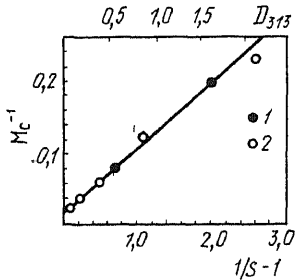
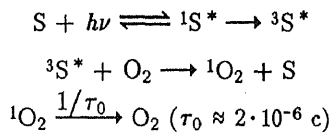


Рис. 35. Зависимость эффективной константы скорости фотохимической трансформации гербицида 2,4,5-Т под действием солнечного излучения в растворах фульвокислоты (1) (34 и 110 мг/л) и в природных водах с различным содержанием РОВ (2) (D_{313} — оптическая плотность воды при 313 нм, $S = \alpha^{-1}$ (см. ур-е 7.7) — параметр, характеризующий долю непоглощенных водой квантов солнечного света)

где k_d , k_s — константы скорости прямого и сенсibilизированного фотолиза.

В окисгенированных растворах активными промежуточными частицами нерадикальной природы в фотосенсibilизированных реакциях служат электронно-возбужденные частицы сенсibilизатора и синглетный кислород. Последний образуется за счет передачи возбуждения с молекулы сенсibilизатора S:



Между концентрациями триплетно возбужденных частиц ${}^3S^*$ и синглетного кислорода выполняется соотношение $[{}^3S^*] \approx 0,67 [{}^1O_2]$.

Детальные исследования с использованием как солнечного излучения, так и монохроматического света из искусственных источников показали, что гумусовые вещества в различных водоемах, а также гуминовые и фульвокислоты, извлеченные из почв, имеют сходные фотосенсибилизирующие свойства.

Синглетный кислород обладает широким спектром реакционной способности. Он взаимодействует с полиненасыщенными жирными кислотами липидов, стероидами, некоторыми аминокислотами (метионином, гистидином, триптофаном), в том числе с входящими в состав белков и пептидов, а также со многими ЗВ — пестицидами, фуранами, сульфидами и другими веществами, богатыми электронами. В то же время в отношении большинства органических соединений (углеводородов, спиртов, эфиров и др.) синглетный кислород не реакционноспособен.

Образующийся в фотосенсиблизованных реакциях синглетный кислород может взаимодействовать с полиароматическими углеводородами (ПАУ) с образованием надкислот, являющихся источниками ОН-радикалов, которые в свою очередь способны окислять ПАУ до эндопероксидов. Тем самым процесс фотохимической трансформации ЗВ тесно связан с радикальными процессами окисления.

Особенность фотохимических превращений в природных водах заключается, с одной стороны, во влиянии на скорость их протекания погодных факторов, суточных и сезонных изменений солнечной радиации, широты местности, а с другой стороны, в поглощении фотохимически активного солнечного излучения в толще воды.

Суточные, сезонные и широтные изменения солнечной активности указываются в соответствующих справочниках.

Как правило, интенсивность УФ-составляющей солнечной радиации примерно постоянна с 10 до 14 ч, причем основная часть ее ($\approx 70\%$) поступает в виде рассеянного света (от голубого неба). Погодный фактор оказывает сильное влияние: при низкой облачности в дождливую погоду интенсивность УФ-излучения, достигающего земной поверхности, уменьшается в несколько раз.

Для учета поглощения света содержащимися в воде растворенными веществами и взвешенными частицами применяют выражение, описывающее ослабление интенсивности света по глубине z :

$$I_0(\lambda, z) = I_0(\lambda, 0)\exp(-K_T(\lambda)z),$$

где $K_T(\lambda) = K_w(\lambda) + K_c(\lambda) + K_h(\lambda) + K_s(\lambda)$ — коэффициент ослабления света в толще природной воды, складывающийся из коэффициентов поглощения света водой (K_w), хлорофиллом водорослей (K_c), гумусовыми веществами (K_h) и взвешенными частицами (K_s).

При поглощении света гумусовыми веществами различных природных вод установлена зависимость $K_h(\lambda)$ от длины волны:

$$K_h(\lambda) = 1,2 D_{h,450} \exp(0,014(450 - \lambda)),$$

где $D_{h,450} = 0,6 C_{\text{орг}}$ мг/л; $C_{\text{орг}}$ — содержание органического углерода в воде в виде фульвокислот (размерность $K_h(\lambda)$ — л(мг $C_{\text{орг}}$)⁻¹м⁻¹).

Удельные коэффициенты ослабления света взвешенными частицами также мало различаются для разных водных объектов: $K_s(330 \text{ нм}) = (5,4 \pm 2,0) \cdot 10^{-3}$ л·мг⁻¹·см⁻¹.

Количественный учет влияния погодных и временных факторов, а также присутствия в водной среде взвешенных частиц и окрашенных веществ, поглощающих и рассеивающих свет в области "спектра действия" солнечного излучения, может быть проведен и с применением различного рода химических актинометров — по скорости трансформации какого-либо вещества (А) с тем же спектром действия и известным квантовым выходом. При этом экспериментально измеряемая величина $\ln(A_0/A_t)$ (t — интервал облучения, A_0 и A_t — исходная и конечная концентрации актинометра) в дистиллированной воде пропорциональна суммарному числу квантов солнечного света, прошедших через образец за время t в поверхностном слое природной воды (в отсутствие поглощения света компонентами водной среды). Та же величина, измеряемая в образце природной воды, даст число квантов света, фактически участвующих в фотохимических превращениях, если в воде присутствуют взвешенные и растворенные вещества. Тем самым отношение

$$\alpha = \ln \frac{(A_0/A_t)_{\text{д.в}}}{(A_0/A_t)_{\text{п.в}}} \quad (7.7)$$

служит эмпирической интегральной характеристикой способности природной водной среды поглощать свет в области "спектра действия" солнечного излучения [индексы "д.в" > ("п.в") относятся к дистиллированной (природной) воде].

Скорость фотохимических превращений в поверхностном слое ($w_{\text{пов}}$) связана с усредненной (наблюдаемой) скоростью в толще воды $w_{\text{ср}}$ соотношением

$$w_{\text{пов}} = \alpha w_{\text{ср}}. \quad (7.8)$$

Параметр α может быть либо определен экспериментально с применением актинометра А по (7.7), либо рассчитан по оптической плотности воды в области максимума "спектра действия":

$$\alpha \approx 2,3 D_{\lambda} / (1 - 10^{-D_{\lambda}}). \quad (7.9)$$

Как правило, толщина слоя воды, в котором осуществляются фотохимические превращения, невелика — не превышает нескольких метров. Поэтому фотохимические превращения наиболее существенны для трансформации ЗВ в неглубоких водоемах, реках и прудах, а также в прибрежных зонах морей, озер и водохранилищ.

7.4.3. Окисление

Процессы окисления ЗВ в природных водах могут быть двух типов: 1) в качестве окислителя участвуют ионы металлов в окисленной форме. Эти процессы наиболее вероятны для ЗВ, обладающих выраженными лигандными и восстановительными свойствами; 2) в окислении ЗВ участвуют свободные радикалы и другие реакционноспособные частицы, происхождение которых в природных водах будет подробно рассмотрено ниже.

Эффективная константа скорости каталитического окисления ЗВ ($k_{\text{к}}$) может быть представлена в виде

$$k_{\text{к}} = \sum_M k_M [M],$$

где $[M]$ — эффективная концентрация каталитически активной формы металла M в природной водной среде (см. § 6.3).

Оказалось, что среди ионов переходных металлов каталитические свойства в природных водах наиболее ярко проявляют ионы и комплексы меди, а также микроколлоидные частицы гидроксида железа. Растворимые фульватные комплексы железа малореакционноспособны.

Редокс-каталитические процессы самоочистения водной среды не ограничиваются лишь трансформацией загрязняющих веществ, обладающих электронно-донорными свойствами, за счет их прямого окисления ионами металлов переменной валентности. Наряду с фотохимическими реакциями редокс-каталитические процессы с участием O_2 , H_2O_2 приводят к образованию в природной водной среде активных промежуточных частиц, в частности свободных радикалов.

Эффективную константу скорости трансформации загрязняющего вещества P под действием свободных радикалов можно представить в виде суммарного вклада различных радикалов и активных промежуточных частиц-окислителей

$$k_r = \sum_R k [R],$$

где k_R — бимолекулярная константа скорости взаимодействия радикала R с веществом P.

Следовательно, система самоочищения природной водной среды может быть охарактеризована совокупностью функциональных зависимостей между параметрами среды и внешних факторов, с одной стороны, и физико-химическими свойствами ЗВ — с другой. Зная свойства ЗВ, можно прогнозировать их наиболее вероятные пути трансформации в окружающей среде, а зная параметры водной среды — оценивать допустимую нагрузку на водоем по тому или иному ЗВ.

Эффективная константа скорости самоочищения водной среды в отношении вещества P может быть представлена в виде

$$k_P = \sum_i k_i (\varphi) = k_b + k_r + k_{\Phi} + k_k + k_t,$$

где φ — значимые параметры среды (индексы b, r, Φ , k, t соответствуют микробиологическому, гидролитическому, фотохимическому, каталитическому и радикальному каналам трансформации P).

Очевидно, не все каналы трансформации одинаково значимы для разных ЗВ. Относительный вклад каждого из них зависит от природы вещества P.

7.5. БИОГЕННОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ РАДИКАЛЬНЫХ ПРОЦЕССОВ САМООЧИЩЕНИЯ

Важное место в системе самоочищения природной водной среды занимают процессы образования и разрушения пероксида водорода. Наряду с каталазным разложением H_2O_2 внутриводоемный круговорот пероксида водорода включает реакции пероксидазного окисления органических субстратов, а также абиотические каталитические и фотохимические процессы, сопровождающиеся образованием реакционноспособных частиц. При наличии в водной среде загрязняющих веществ — доноров H (фенолов, аминов) — возможно их пероксидазное окисление с участием микроводорослей в качестве катализаторов. Клетки водорослей содержат относительно большие концентрации пероксидазы, эффективно обмениваются водой с внешней средой и участвуют в образовании внутриклеточной H_2O_2 под действием солнечного излучения. Вследствие этих особенностей водоросли являются активными участниками процессов самоочищения от загрязняющих

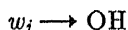
веществ, обладающих субстратными свойствами в отношении пероксидазного окисления.

Если взять загрязняющее вещество — донор Н (например, 3,4-дихлоранилин — продукт гидролиза многих фениламидных гербицидов, широко используемых при выращивании риса) — и поместить его в природную воду, содержащую водоросли, то в отсутствие солнечного излучения или добавок H_2O_2

это вещество практически не окисляется. Стоит же добавить в воду H_2O_2 или экспонировать воду на солнце, 3,4-дихлоранилин (и любой другой амин или фенол) эффективно окисляется (рис. 36). Трансформация ЗВ происходит в результате окислительных процессов с участием пероксида водорода, образующегося под действием солнечного света или добавляемого в раствор.

Оказывается, трансформации подвержены не только субстраты пероксидазной реакции, но и трудноокисляемые соединения. Так, краситель *пара*-нитрозодиметиланилин (ПНДМА), добавляемый в воду, содержащую микроводоросли, обесцвечивается. Этот краситель используется в радиационной химии как специфический акцептор $OH\cdot$ -радикала. Можно было бы предположить, что и в природной воде он обесцвечивается за счет взаимодействия с $OH\cdot$.

Краситель ПНДМА оказался удобным тестом на реакции, протекающие в природных водах с участием $OH\cdot$. По скорости его обесцвечивания в условиях принудительного инициирования $OH\cdot$ -радикалов можно оценить эффективное содержание в водной среде "ловушек" $OH\cdot$:



В качестве источника радикалов $OH\cdot$ можно использовать фотолиз H_2O_2 :

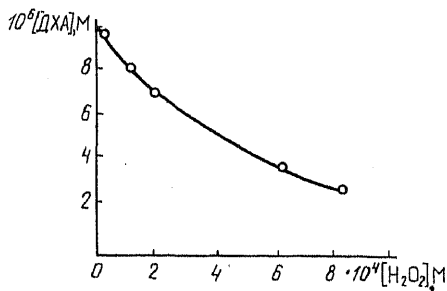


Рис. 36. Влияние H_2O_2 на уменьшение концентрации 3,4-дихлоранилина (ДХА) в природной воде в присутствии концентрата водорослей природного альгоценоза



Измеряя скорость обесцвечивания ПНДМА при фотолизе H_2O_2 в дистиллированной воде и при разных добавках природной воды (рис. 37), можно определить ингибиторную способность водной среды в отношении радикальных процессов самоочищения с участием OH :

$$\Sigma k_i[\text{S}_i] = \frac{V_{\text{общ}}}{V_{\text{п.в}}} k_A [\text{ПНДМА}]_0 \left[\frac{w_{\text{д.в}}}{w_{\text{п.в}}} - 1 \right], \quad (7.10)$$

где $V_{\text{общ}}$ — общий объем смеси; $V_{\text{п.в}}$ — объем природной воды в анализируемой пробе; $k_A = 1,25 \cdot 10^{10} \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$ — константа скорости взаимодействия OH с ПНДМА; $w_{\text{д.в}}$ ($w_{\text{п.в}}$) — начальная скорость обесцвечивания ПНДМА при фотолитическом разложении H_2O_2 в дистиллированной (природной) воде.

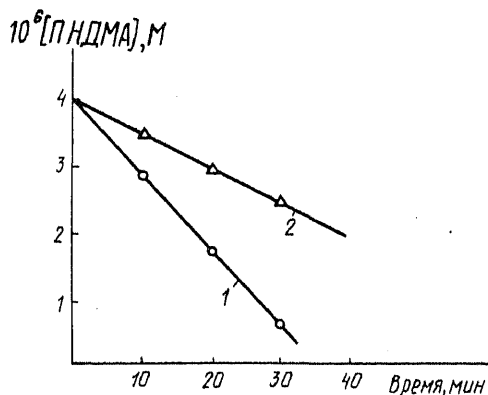


Рис. 37. Влияние добавок природной воды на кинетику обесцвечивания паранитрозодиметиланилина (ПНДМА) при фотолизе H_2O_2 ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 10^{-3} \text{M}$): 1 — дистиллированная вода; 2 — в присутствии добавок природной воды

Поскольку для большинства органических и многих неорганических соединений константы скорости взаимодействия с OH лежат в диапазоне $10^8 - 10^{10} \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$, полагая $k_i \approx 10^9 \text{M}^{-1} \text{c}^{-1}$, по значению параметра $\Sigma k_i[\text{S}_i]$ можно оценить эффективное содержание в воде "ловушек" OH :

$$\Sigma[\text{S}_i] = 10^{-9} (\Sigma k_i[\text{S}_i]). \quad (7.11)$$

Измерения параметра ингибиторной способности для различных природных вод, как чистых (фоновых) типа оз. Байкал, так и загрязненных (в зоне выброса сточных вод), показывают диапазон значений этого параметра. При $\Sigma k_i[\text{S}_i] < 10^4 \text{c}^{-1}$ воду следует отнести к весьма чистой, при $\Sigma k_i[\text{S}_i] > 10^6 \text{c}^{-1}$ — к сильно загрязненной. Для большинства же природных вод типично значение $\Sigma k_i[\text{S}_i] \approx 10^5 \text{c}^{-1}$.

Размерность и физический смысл параметра ингибиторной способ-

ности позволяют трактовать его как эффективную константу скорости гибели ОН в природной водной среде. Зная скорость инициирования w_i и параметр $\Sigma k_i[S_i]$, можно оценить стационарную концентрацию ОН в водной среде:

$$[\text{OH}] = w_i / \Sigma k_i[S_i]. \quad (7.12)$$

Зная же константу скорости взаимодействия ОН с загрязняющим веществом Р ($k_{o,p}$), можно оценить эффективную константу скорости радикального канала трансформации этого вещества:

$$k_{\text{OH}} = k_{o,p}[\text{OH}]_s = k_{o,p}w_i / \Sigma k_i[S_i]. \quad (7.13)$$

Чем ниже $\Sigma k_i[S_i]$, тем при прочих равных параметрах больше вклад радикального канала в самоочищение среды.

При наличии в природной воде H_2O_2 и микроводорослей параметр $\Sigma k_i[S_i]$, как правило, невелик. Более того, разложение вводимого в воду (в замкнутый объем) H_2O_2 сопровождается уменьшением величины $\Sigma k_i[S_i]$ — снижением содержания "ловушек" радикалов в среде. Это означает, что в природной воде пероксид водорода распадается на свободные радикалы, выедающие часть "ловушек". Измерения показывают, что до половины всего вносимого в природную воду пероксида водорода распадается через промежуточное образование радикалов ~ 10–50%.

Коль скоро абиотические процессы каталитического разложения H_2O_2 с образованием свободных радикалов в природных водах протекают крайне медленно, спрашивается: в чем же заключается роль водорослей; каким образом водоросли стимулируют радикальные процессы в природной водной среде?

Оказывается, водоросли в процессе своей жизнедеятельности образуют вещества восстановительной природы не только те, которые участвуют во внутриклеточных окислительно-восстановительных про-

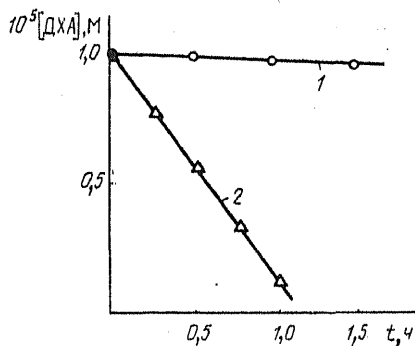


Рис. 38. Кинетика окисления 3,4-дихлоранилина (ДХА) в модельной системе открытого типа, содержащей 10^3 М H_2O_2 , при подаче гидрохинона в систему со скоростью $3 \cdot 10^{-5}$ М ч^{-1} (рН.7,6):
1 — без добавок меди; 2 — с добавкой $5 \cdot 10^{-5}$ М Cu^{2+}

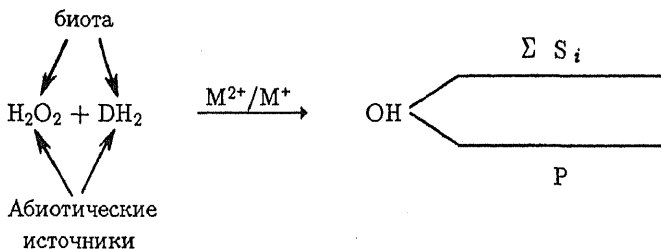
цессах, но и такие, которые выделяются во внешнюю среду, инициируя внеклеточные процессы радикального окисления растворенных в воде веществ.

Этот процесс косвенного биогенного инициирования свободных радикалов можно смоделировать в искусственной редокс-каталитической системе.

Возьмем раствор, содержащий ионы меди, H_2O_2 и какое-либо загрязняющее вещество, которое может быть окислено OH -радикалами (например, 3,4-дихлоранилин). В отсутствие других добавок процесс будет развиваться крайне медленно — только за счет каталитического разложения H_2O_2 . Однако если в воду добавлять с малой скоростью гидрохинон — экзометаболит многих видов водорослей, то загрязняющее вещество начнет эффективно окисляться (рис. 38).

В стационарном режиме скорость инициирования свободных радикалов в системе примерно совпадает со скоростью поступления в раствор гидрохинона. Так же, по-видимому, происходит инициирование радикалов и в природных водах: водоросли продуцируют во внешнюю среду вещества — восстановители, которые в присутствии H_2O_2 способствуют образованию свободных OH -радикалов, взаимодействуя с ионами меди (как основными претендентами на роль природных катализаторов редокс-процессов).

Общая схема биогенного инициирования радикальных процессов самоочищения может быть представлена в виде:



В этой схеме не учитывается, что продуцируемый биотой восстановитель DH_2 может участвовать в других процессах окисления, в частности окисляться кислородом. Не учитывается также, что пероксид водорода может взаимодействовать с другими компонентами среды, а также разрушаться по каталазному механизму.

В качестве катализаторов могут участвовать ионы металлов переменной валентности. Если в воде постоянно присутствует H_2O_2 , то скорость инициирования радикалов будет определяться скоростью выделения DH_2 во внешнюю среду. Восстановители могут образовать

ваться и в качестве промежуточных продуктов трансформации веществ, которые сами восстановительными свойствами не обладают. Например, трансформация винной кислоты сопровождается образованием дигидроксифумаровой кислоты, которая обладает ярко выраженными восстановительными свойствами.

§ 7.6. СВОБОДНЫЕ РАДИКАЛЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Мы уже неоднократно сталкивались с реакциями свободных радикалов — частиц, имеющих неспаренный электрон. Эти реакции распространены не только в атмосферных процессах, но и в природных водах.

Прямыми методами наблюдать реакционноспособные свободные радикалы практически невозможно из-за их слишком низкой стационарной концентрации. Так, методом ЭПР регистрируются лишь наименее реакционноспособные, стабилизированные радикалы вторичного происхождения. В самое последнее время появились сообщения о регистрации свободных радикалов в природных водах с применением различных "ловушек" и специфических акцепторов радикалов.

Ввиду важности процессов с участием свободных радикалов в регулировании состава РОВ и в самоочищении водной среды рассмотрим пути образования, свойства и дальнейшие превращения свободных радикалов в природных водах более детально.

7.6.1. Происхождение первичных свободных радикалов

Известно несколько путей образования свободных радикалов в природных водах: 1) каталитическое инициирование; 2) растворение активных газов из атмосферы; 3) радиационно-химическое инициирование; 4) биологическая эмиссия; 5) кавитационные эффекты; 6) фотохимическое инициирование.

Рассмотрим эти процессы более детально.

Как правило, в природных водах каталитическое инициирование свободных радикалов связано с одноэлектронным восстановлением O_2 , H_2O_2 . Оказалось, что в природных водах инициаторами радикалов служат главным образом ионы меди, находящиеся в водной среде в гомогенной форме. Инициаторами радикалов могут быть и хелатные комплексы железа (II), но для их образования необходимо восстановление гидроксида железа (III), т.е. необходимо присутствие в водной среде веществ восстановительной природы. Очевидно также, что эти вещества должны непрерывно пополняться. В противном случае рано

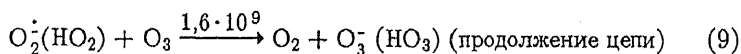
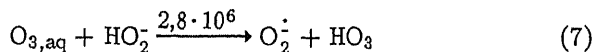
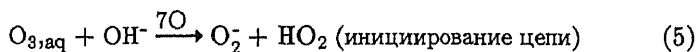
или поздно произойдет их окисление и образование восстановленных форм металлов прекратится.

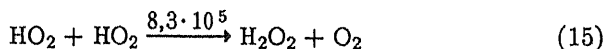
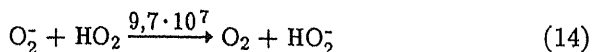
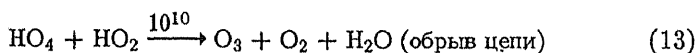
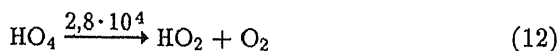
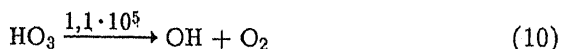
Реакции инициирования радикалов в нейтральной водной среде с участием ионов металлов будут подробно рассмотрены в гл. 8. Расчеты показывают, что скорость каталитического инициирования радикалов в природных водах может достигать порядка $10^{-10} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$.

Образование радикалов в водной среде за счет растворения активных газов из атмосферы может быть связано как с растворением таких активных радикалов, как OH , HO_2 , так и менее реакционноспособных NO_2 , CH_3O_2 . Очевидно, чем более реакционноспособны радикалы, тем меньше глубина проникновения их в толщу воды. Так, радикалы OH , HO_2 будут реагировать лишь в поверхностном слое. По имеющимся оценкам, поток радикальных частиц из атмосферы крайне незначителен. Гораздо более важную роль играет растворение озона. Содержание O_3 у земной поверхности невелико. Тем не менее средний поток O_3 из атмосферы в водную среду составляет 10^{10} молекул $\cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{cm}^{-1}$, что на 3–5 порядков больше, чем поток HO_2 .

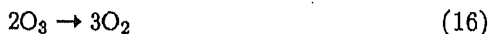
Стационарная концентрация O_3 в приповерхностных слоях воды достигает 10^{-8} М.

В воде озон легко переходит в O_2 , причем процесс этот протекает через промежуточное образование свободных радикалов OH , O_2^- и совершается по цепному механизму. Ввиду важности газожидкостных реакций с участием озона не только в естественных условиях, но и в технологических процессах приведем детальный (элементарный) механизм растворения O_3 в воде с указанием соответствующих констант скорости ($\text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) и равновесий (рКа):

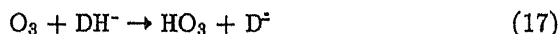




Суммарный стехиометрический процесс запишем в виде

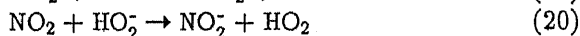
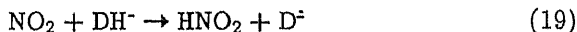


При наличии в водной среде веществ-восстановителей более вероятно взаимодействие растворенного O_3 не с OH^- , HO_2^- , а с донорами электрона:



Фактически в стационарных условиях в естественной водной среде скорость образования радикалов при растворении озона будет определяться скоростью его поступления в водную среду. При глубине реакционной зоны 10 см эта скорость составит $\approx 10^{-12} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$. Естественно, эта скорость тем выше, чем выше содержание O_3 в атмосфере. А эта величина, как указывалось в гл. 3, может варьировать в пределах нескольких порядков.

Из других газов в иницировании радикалов может принять участие NO_2 , способный отрывать электрон от доноров, в частности от H_2O_2 :



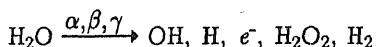
В обычных условиях (без принудительного увеличения потока O_3 , NO_2 в водную среду) скорость иницирования радикалов за счет растворения активных газов относительно мала.

Радиационное иницирование в отсутствие радиационного загрязнения водной среды осуществляется под действием естественного радиоактивного фона (космических лучей, достигающих поверхности Земли, а также при распаде природных радиоактивных изотопов, в частности ^{40}K).

Скорость образования радикалов под действием космического излучения составляет всего $3 \cdot 10^{-18} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$. За счет распада ^{40}K она еще меньше — $3 \cdot 10^{-19} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$. Это пренебрежимо малые величины.

В то же время при радиационном загрязнении скорость иницирования свободных радикалов резко возрастает. Например, на Киевском водохранилище после аварии на Чернобыльской АЭС в июне 1986 г. скорость иницирования достигала $10^{-9} \text{M} \cdot \text{c}^{-1}$.

Воздействие радиоактивного излучения направлено в первую очередь на воду и приводит к образованию целого набора активных и стабильных промежуточных частиц:



В аэробной водной среде частицы H , e^- взаимодействуют с O_2 с образованием радикалов — HO_2 , O_2^- . Фактически при радиоллизе окисгенированной воды в нейтральной среде происходит генерация OH и O_2^- :



Скорость иницирования радикалов определяется поглощенной дозой и радиационным выходом: числом частиц на 100 эВ поглощенной энергии. Радиационный выход для OH и O_2^- радикалов равен 3.

Интенсивность радиоактивного излучения выражается в кюри. Это количество ядерных распадов, происходящих в 1 г радия за 1 с ($3,7 \cdot 10^{10} \text{c}^{-1}$). Для измерения дозы излучения используют в качестве единиц рад и бэр (или Грей). Рад (от англ. Radiation absorbed dose) — это энергия излучения 10^{-2} Дж, поглощаемая 1 кг вещества. Поглощение 1 рад α -излучения может вызвать большие разрушения, чем 1 рад γ -излучения. Поэтому для оценки действия излучения на биологические объекты поглощенную дозу излучения умножают на коэффициент качества излучения (ККИ), учитывающий относительную биологическую эффективность воздействия излучения на организм. Этот коэффициент для β -, γ -излучения равен 1, а для α -излучения — 10. Соответственно при внешнем радиационном воздействии наиболее

опасно γ -излучение, тогда как при попадании радионуклидов внутрь организма — α -излучение.

Произведение поглощенной дозы излучения (в радах) и ККИ дает эквивалентную дозу излучения, выражаемую в бэрах (биологический эквивалент рентгена). Сам по себе рентген представляет собой единицу экспозиционной дозы излучения. Измеряется она по ионизации воздуха.

Для людей опасны эффекты, вызываемые длительным облучением при низких дозах. Каждый человек ежегодно получает среднюю дозу 0,1 — 0,2 бэр в виде фонового излучения природных источников: радионуклидов и космических лучей.

При загрязнении местности радионуклидами они образуют прочные комплексы с гумусовыми веществами, в воде сорбируются взвешенными частицами, донными отложениями, водными организмами.

Биологическая эмиссия свободных радикалов — малоизученное явление. Известны примеры образования радикала O_2^- некоторыми видами организмов (макрофагами). Почвенные грибы выделяют одновременно H_2O_2 и катализатор, при взаимодействии с которым в среде образуются радикалы OH. Такие грибы участвуют в разрушении столь химически инертных соединений, как лигнин, ДДТ. Некоторые почвенные бактерии (нитрозомонасы) выделяют радикал NO в ходе окисления NH_3 .

В природной водной среде образование радикалов за счет биологических процессов происходит опосредованно (см. § 7.5).

Кавитационные эффекты могут играть значительную роль, но количественно вопрос недостаточно изучен. Как указывалось вкратце в § 6.1, в толще природных вод присутствуют своего рода "облака" из микропузырьков газовой фазы. Размер пузырьков 1—10 мкм, поверхность их покрыта тончайшей пленкой поверхностно-активных веществ.

Вода, которая была бы полностью лишена таких пузырьков, в природе практически не встречается, только в лабораториях. В обычных условиях доля свободного газа в природных водах по сравнению с растворенным газом составляет всего 10^{-9} . Однако при изменении условий (температура, скорость движения, физические воздействия) эта доля может достигать 10^{-2} . При этом поверхность раздела газ—вода в водной среде за счет пузырьков газа может увеличиваться на много порядков. Вследствие большой скорости движения газовых пузырьков осуществляется интенсивный обмен газов между водной и газовой фазами.

Процессы "схлопывания" пузырьков (кавитации) характеризуются необычайно высокими энергетическими характеристиками (из-за боль-

шой поверхностной свободной энергии). В момент "схлопывания" возникают огромнейшие импульсные давления, электрические разряды, происходят ионизация частиц и разрыв химических связей. Кратковременные перепады давлений достигают сотен атмосфер, возникают большие градиенты электрического поля.

Наличием в природных водах электрически заряженных микропузырьков газа, видимо, и объясняются необычные свойства так называемой омагниченной воды. Дело в том, что движение природной воды, насыщенной микропузырьками, в электромагнитном поле приводит к интенсификации процессов "схлопывания" и разрыва пузырьков, сопровождающихся образованием свободных радикалов и других активных частиц. Наибольшие нарушения физико-химических свойств водных систем происходят в условиях турбулентного режима течения и наличия неоднородного магнитного поля. Динамичный, нестационарный характер природной водной среды приводит к непрерывной генерации электрических и магнитных полей, постоянному перераспределению объемных зарядов масс воды. Все это определяет возможность участия кавитационных эффектов в иницировании свободных радикалов в природных водах.

Образование свободных радикалов ОН в результате кавитационных эффектов было доказано недавно при изучении причин свечения водной среды оз. Байкал. С помощью чувствительных фотоумножителей было обнаружено свечение с максимумом на глубине 50—75 м. "Носителями" свечения оказались микропузырьки газа. При их схлопывании образуются радикалы ОН. Взаимодействие ОН с растворенными в воде органическими веществами приводит к образованию вторичных радикалов, часть из которых рекомбинирует с выделением кванта света.

Кавитационные эффекты и их роль в радикальном окислении различных загрязняющих веществ наиболее существенны, по-видимому, в океанских и морских волнах, а также для глубоководных пресных водоемов.

В природных водах наиболее широко представлены реакции **фотохимического иницирования** свободных радикалов под действием солнечного УФ-излучения (см. § 7.4).

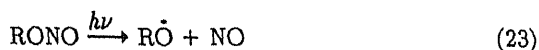
Образование радикалов при этом происходит по нескольким механизмам: 1) гомогенное расщепление связи; 2) перенос заряда; 3) фотоэлектронный перенос; 4) через промежуточное образование электронно-возбужденных частиц.

Гомогенное расщепление связи может служить эффективным каналом иницирования радикалов, если квантовый выход при действии солнечного излучения превышает 0,1. Это реакции типа:

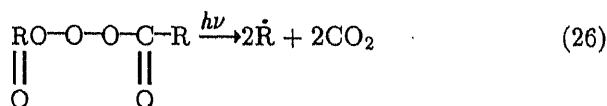
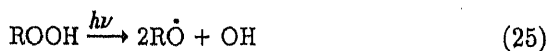
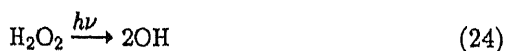
отщепление молекул галогена в галогенированных углеводородах:



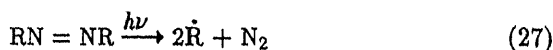
разрыв связи в нитроксильных соединениях



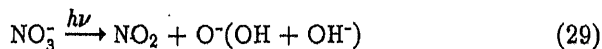
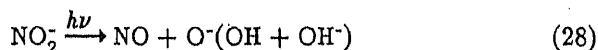
разрыв O—O связи в пероксидных соединениях



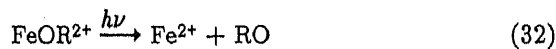
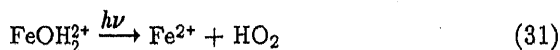
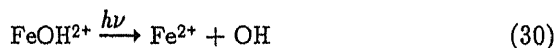
выделение N₂ из азосоединений



фотолиз нитрата и нитрита



Фотохимические реакции переноса заряда наиболее существенны для комплексов железа:

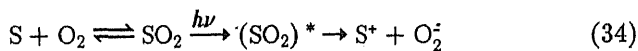


а также для некоторых комплексов меди:

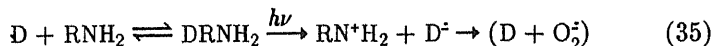


где X — Cl, Br, I и другие лиганды.

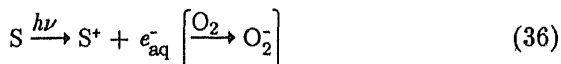
Образование радикалов возможно в результате воздействия солнечного света на молекулярные комплексы переноса заряда, например при электронном переносе в комплексе O_2 с красителем S:



или при переносе электрона от анион-радикалов красителей на O_2 :

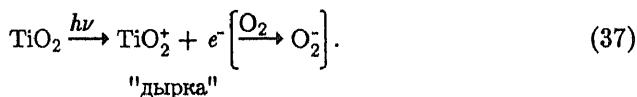


Фотоэлектронный перенос весьма распространен в природных водах:

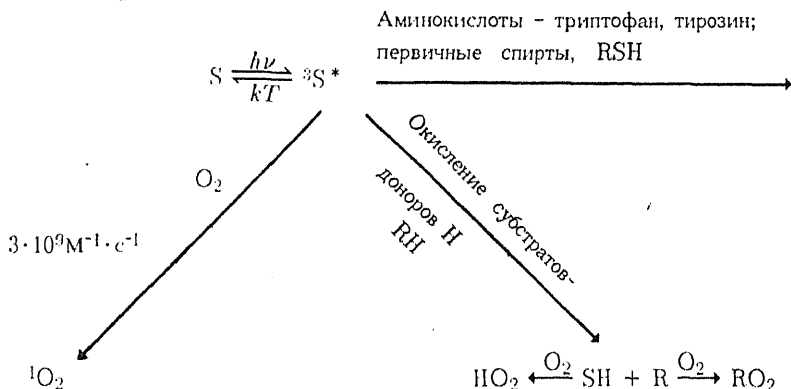


Фактически здесь партнером S по донорно-акцепторной связи служит молекула воды. Наряду с различными красителями в реакциях фотоэлектронного переноса участвуют фульвокислоты.

Фотоэлектронный перенос осуществляется на некоторых микрогетерогенных оксидах по типу полупроводникового механизма — за счет переброски электрона в зону проводимости:

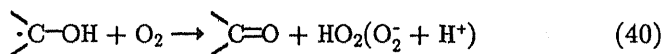
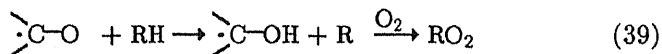
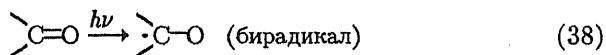


Общая схема реакции с участием электронно-возбужденных частиц может быть представлена в виде



Взаимодействие триплетно-возбужденной частицы $^3S^*$ с растворенными веществами может сопровождаться переносом энергии с отрывом H или переносом электрона.

Зачастую радикалы образуются в результате фотовозбуждения карбонильных групп до так называемых $n-\pi$ -триплетных состояний:



Это пример фотокаталитического образования радикалов. Подобная реакция наиболее вероятна для гумусовых веществ.

Суммируя рассмотренные пути образования свободных радикалов в природных водах, легко убедиться, что наряду с синглетным кислородом в качестве реакционноспособных частиц образуются радикалы O_2^- , OH. В ряде случаев возможно образование также алкильных радикалов R, быстро переходящих в малореакционноспособные алкилпероксидные радикалы RO_2 . Кроме того, возможно образование алкоксильных радикалов $\text{RO}\dot{\text{O}}$, анион-радикалов восстановительной природы D^- и других менее значимых органических свободных радикалов.

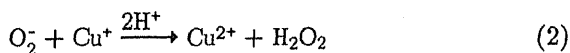
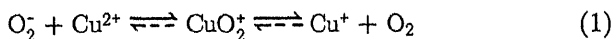
Особая роль в радикальных процессах окисления в водных средах принадлежит радикалам O_2^- , OH.

7.6.2. Свойства радикалов O_2^- , OH

Радикал O_2^- обладает двойственной реакционной способностью, т.е. как окислительными, так и восстановительными свойствами. Наиболее характерные реакции O_2^- : 1) взаимодействие с ионами металлов переменной валентности; 2) как акцептора атома H в реакциях с донорами H; 3) как донора электрона в реакциях с окислителями; 4) дисмутация; 5) образование OH.

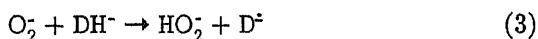
Совокупность процессов образования и гибели O_2^- приводит к стационарной концентрации этого радикала в природных водах на уровне $10^{-8} - 10^{-9}$ M.

Наиболее эффективно радикалы O_2^- взаимодействуют в нейтральных водных растворах с ионами меди:



Константы скорости этих реакций близки к диффузионным. Фактически в этих реакциях ионы меди являются катализаторами диспропорционирования супероксидных радикалов.

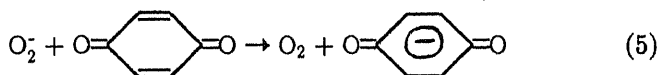
Как акцептор H этот радикал эффективно взаимодействует с такими донорами, как аскорбат, гидрохинон, фенолы, некоторые амины:



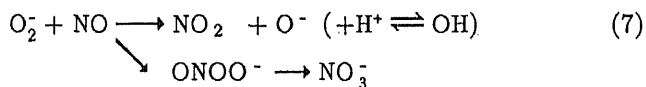
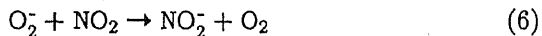
В реакциях с окислителями A радикал O_2^- участвует как донор электрона:



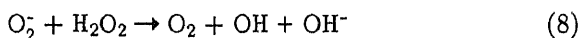
Наиболее характерны реакции с хинонами:



и с оксидами азота:

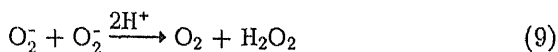


Наряду с последней реакцией к образованию OH-радикалов приводит взаимодействие O_2^- с H_2O_2 :



Константа скорости этой реакции невелика ($\lesssim 10 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$), однако она может катализироваться ионами металлов, в частности ионами меди.

Одна из основных реакций радикалов O_2^- — их дисмутация:



Эта реакция в отсутствие катализаторов вообще не идет. Эффективная константа скорости дисмутации O_2^- зависит от pH среды. В области $\text{pH} > 6$ зависимость $\lg k_9$ от pH линейна:

$$\lg k_9 = 12,4 - \text{pH}$$

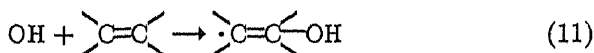
В биологических системах дисмутация радикалов O_2^- катализируется ферментом супероксиддисмутазой. Константа скорости ферментативного диспропорционирования O_2^- составляет 10^7 – $10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$.

Радикалы OH — наиболее реакционноспособные окислители в природной среде. Время жизни радикала OH в природных водах определяется участием его в реакциях с растворенными органическими и неорганическими веществами:

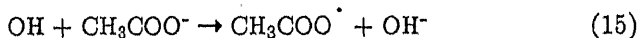
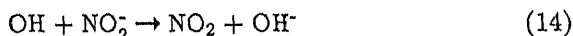
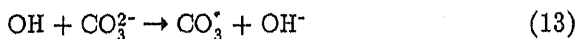
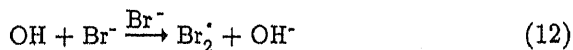
отрыв H от органических соединений



присоединение по кратной связи



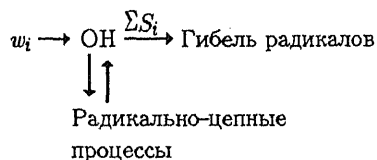
перенос электрона



В результате совокупности процессов образования и гибели радикалов ОН стационарная концентрация их в природных водах изменяется в пределах 10^{-15} — 10^{-17} М.

В общем случае ОН взаимодействует со всеми растворенными в воде органическими и неорганическими веществами. При этом в среде образуются вторичные свободные радикалы, часть из которых может приводить к регенерации ОН за счет последующих превращений с участием ионов металлов (меди), O_2 , H_2O_2 и т.д.

Процессы с участием ОН в природной водной среде можно представить следующей упрощенной схемой:



7.6.3. Образование и свойства органических свободных радикалов

Органические свободные радикалы образуются в окружающей природной среде в основном в результате вторичных процессов. До недавнего времени считалось, что эти радикалы представляют чисто академический интерес, но в последние годы им уделяется все большее внимание. Органические свободные радикалы обладают чрезвычайно широким спектром свойств и реакционной способностью, поэтому рассмотрение их целесообразно вести в общем виде с иллюстрацией тех или иных особенностей на конкретных примерах.

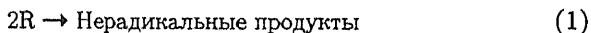
Неспаренный электрон в органических свободных радикалах может быть локализован на атомах С, N, O либо делокализован по системе сопряженных связей. Чем в большей степени он делокализован по молекулярным орбиталям, тем менее реакционноспособен соответствующий радикал.

По реакционной способности органические радикалы можно подразделить на радикалы-окислители R_o , восстановители R_r , в том числе доноры электрона D^{\cdot} , и на радикалы, обладающие и окислительными, и восстановительными свойствами, т.е. R_{or} . Безусловно, такое разделение носит качественный характер, так как окислительные или восстановительные свойства той или иной частицы определяются природой партнера по реакции.

В радикалах-окислителях неспаренный электрон локализован обычно на атомах O, N и $\beta(\gamma)\text{-C}$, в восстановителях — на $\alpha\text{-C}$ (в отно-

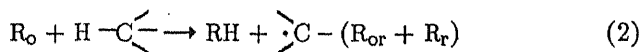
шении к функциональным группам заместителей $-\text{OH}$, $-\text{OOH}$, $=\text{O}$). Радикалы R_{or} , как правило, стабилизированные. Перечислим наиболее характерные реакции органических свободных радикалов.

1) Рекомбинация и диспропорционирование



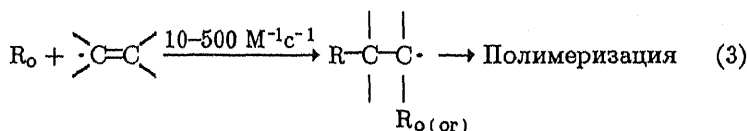
В зависимости от природы R константы скорости рекомбинации различаются на много порядков. Наибольшими константами скорости рекомбинации характеризуются алкильные радикалы R ($k \approx 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$), затем алкоксильные RO ($10^6 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$) и гидропероксидные RO_2 ($10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$).

2) Отрыв атома H радикалами-окислителями от других органических молекул с образованием, как правило, менее реакционноспособных радикалов:



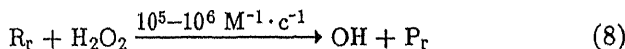
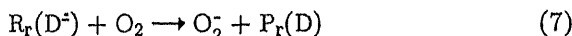
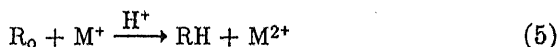
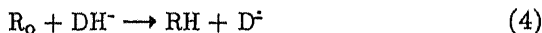
Последовательность такого рода реакций приводит к постепенному снижению реакционной способности вторичных радикалов вплоть до образования стабилизированных радикалов или их рекомбинации.

3) Присоединение по кратной связи:



Реакции такого типа наиболее распространены в процессах полимеризации виниловых мономеров.

4) Перенос электрона:



Реакции такого типа наиболее характерны при наличии в водной среде ионов металлов переменной валентности, доноров электрона (атома Н) и окислителей (O_2 , H_2O_2).

5) Мономолекулярные превращения: изомеризация (Н-сдвиг); фрагментация (разрыв связи); внутримолекулярное перераспределение электронной плотности (как правило, делокализация электрона).

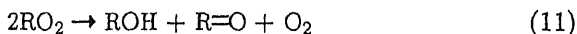
В общем виде все эти превращения можно представить как переход из более реакционноспособного состояния в менее реакционноспособное:



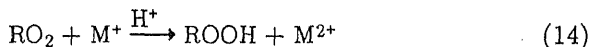
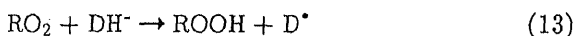
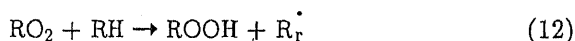
К этому же типу реакций относятся раскрытие или замыкание кольца, *cis-trans*-изомеризация, реакции декарбоксилирования радикалов и др.

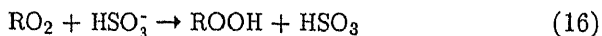
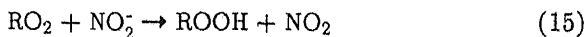
В аэробной среде алкильные радикалы взаимодействуют с O_2 с образованием алкилпероксидных радикалов. Радикалы-окислители с локализацией неспаренного электрона на атомах N, O в результате дальнейших превращений образуют либо стабилизированные, либо алкильные радикалы, т.е. в конечном счете превращения вторичных органических свободных радикалов приводят к образованию либо стабилизированных радикалов, либо алкилпероксидных радикалов RO_2 .

Радикалы RO_2 обнаруживают в природных водах (в концентрации $\approx 10^{-9}$ М) с помощью специальных "ловушек", образующих с RO_2 легко идентифицируемые продукты. Эти радикалы относительно мало-реакционноспособны. Они могут взаимодействовать друг с другом с образованием молекулярных продуктов:



Будучи радикалами-окислителями, они могут участвовать также в окислении веществ-восстановителей (доноров электрона или атома Н) с образованием гидропероксидов:



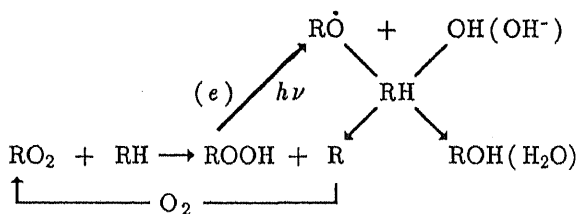


Реакционная способность радикалов RO_2 в этих реакциях обычно на 3–5 порядков ниже, чем у радикалов RO . В то же время с фенолами и аминами константа скорости достигает $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$ (табл. 30).

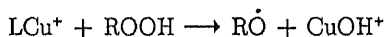
Т а б л и ц а 30. Реакционная способность радикалов RO_2 , RO по отношению к органическим соединениям

Класс соединений	$k(\text{RO}_2), \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	$10^{-4} k(\text{RO}), \text{M}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$
Алканы	0,1	10
Олефины	0,1	50
Альдегиды	0,1	—
Спирты	0,01	10
Фенолы	10^4	300
Амины	10^4	300

Образование гидропероксида может привести к реализации цепных разветвленных процессов с вовлечением молекулярного кислорода:



Инициирование таких разветвленно-цепных процессов может осуществляться либо под действием солнечного УФ-излучения, либо при образовании в среде ионов металлов в восстановленной форме, в частности ионов меди:



§ 7.7. МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Детализировка процессов перераспределения и трансформации загрязняющих веществ в природных водах позволяет создавать приближенные к реальности математические модели, описывающие поведение ЗВ в конкретных водоемах с ограниченным числом параметров, поддающихся экспериментальному измерению. Без совместных усилий математиков и химиков такие модели имели бы отвлеченный характер. Любая модель должна создаваться на определенных принципах математической логики с учетом физического смысла используемых в расчетах параметров. На смену моделям типа "черный ящик" по мере познания механизмов внутриводоемных экохимических процессов приходят прогностические физико-химические математические модели. Такие модели опираются на гипотезу о возможности прогнозирования концентраций веществ в среде, если известны параметры среды и рассматриваемого вещества.

Целью моделирования является: 1) прогнозирование уровня концентрации того или иного ЗВ в водоеме при различных нагрузках на водный объект; 2) обоснование допустимых сбросов, чтобы концентрация ЗВ в среде не превышала заданного уровня. Эти же модели могут использоваться при прогнозировании последствий для водных экосистем тех или иных антропогенных воздействий, а также применяться для экспертной экологической оценки различных гидротехнических проектов.

Если на долю гидрофизиков и математиков ложится построение физико-математической модели массопереноса, то на долю экологов

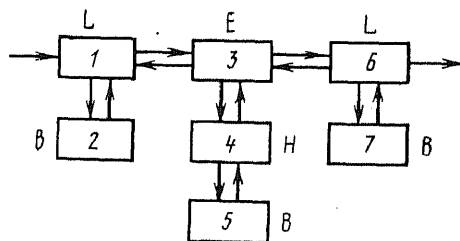


Рис. 39. «Ящичная» модель водохранилища: L — литоральная (прибрежная) зона, мелководные участки водоемов, где наблюдается слабый перенос; В — бентальная зона (дно, придонный слой и донные отложения); Е — эпилимнион (хорошо перемешиваемый верхний слой); Н — гипolimнион (глубинный слой холодных вод). Стрелками указано направление массопереноса между «ящичками», а также вход и выход водных масс

— получение количественных кинетических характеристик химических и биохимических превращений, которые происходят с ЗВ в процессе их миграции. В настоящее время имеются все предпосылки для оценки констант скорости превращений ЗВ в водной среде при различных параметрах среды по данным лабораторных измерений.

Разработанные математические модели, описывающие поведение ЗВ в природных

водах, как правило, модели блочного или "ящичного" типа. На рис. 39 представлена типичная "ящичная" модель водохранилища.

Предполагается, что объемы "ящичков" остаются постоянными. В каждом "ящичке" состав среды считается однородным. При этом на основе гидрологических измерений, данных по нагрузке взвешенных частиц и ЗВ на каждый "ящик" рассчитывается движение водных масс и взвешенных частиц в системе, предполагается, что ЗВ перемещаются вместе с водой или в составе взвесей и планктона. В каждом "ящичке", характеризующемся своим набором параметров, учитывается распределение ЗВ между растворенной и сорбированной формами, участие его в процессах массопереноса (испарение, обмен с донными отложениями и т.д.), а также процессы трансформации псевдопервого порядка по концентрации вещества.

Основное дифференциальное уравнение, описывающее поведение вещества Р в "ящичке", может быть представлено в виде

$$\frac{d [P_w]}{dt} = \frac{w_{o,w}}{V} - \frac{[P_w]}{t_0} - \sum_{i=1}^5 k_i [P_w] - \sum_{j=1}^n k_{fj} M_j [P_w] + \sum_{j=1}^n k_{rj} [P_{sj}], \quad (7.14)$$

где V — объем "ящичка"; $w_{o,w}$ — скорость поступления растворенного вещества P_w ; t_0 — среднее время водообмена в "ящичке", $k_P = \sum_{i=1}^5 k_i$ — сумма констант скорости испарения и трансформации вещества в процессах биологического, гидрологического, фотологического и окислительного; $\sum_{j=1}^n k_{fj} (\sum_{j=1}^n k_{rj})$ — суммарная скорость процессов адсорбции (десорбции) для частиц разного размера (n — число фракций); M_j — концентрация взвешенных частиц j -й фракции; $[P_{sj}]$ — концентрация вещества Р в сорбированном состоянии в частицах j -й фракции.

Если не делать различий взвешенных частиц по фракциям, то выражение (7.14) упростится:

$$\frac{d [P_w]}{dt} = \frac{w_{o,w}}{V} - \frac{[P_w]}{t_0} - \sum_{i=1}^5 k_i [P_w] - k_f M [P_w] + k_r [P_s].$$

В тех же приближениях для концентрации вещества на твердых частицах уравнение запишется в виде:

$$\frac{d [P_s]}{dt} = \frac{w_{o,s}}{V} - \frac{[P_s]}{t_0} - k_s [P_s] - k_r [P_s] + k_f M [P_w],$$

где $w_{o,s}$ — скорость поступления массы сорбированного вещества; k_s — коэффициент осаждения взвешенных частиц; k_r — константа скорости

десорбции P ; k_f — константа скорости адсорбции P ; M — концентрация взвешенных частиц.

Из этих выражений уравнение для полной концентрации вещества P ($[P] = [P_w] + [P_s]$) запишется в виде

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{w(t)}{V} - \frac{[P]}{t_0} - \sum_{i=1}^5 k_i [P_w] - k_s [P_s]. \quad (7.15)$$

По сравнению с процессами массопереноса и трансформации сорбционные равновесия можно принять устанавливающимися быстро. Следовательно, величины $[P_w]$ и $[P_s]$ связаны друг с другом изотермой сорбции

$$[P_w] = \frac{[P]}{1 + K_P M},$$

$$[P_s] = \frac{[P] K_P M}{1 + K_P M}$$

и тогда выражение для расчета содержания вещества P в "ящике" с учетом процессов сорбции запишется в виде

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{w(t)}{V} - \frac{[P]}{t_0} - \frac{k_P}{1 + K_P M} [P] - \frac{k_s K_P M}{1 + K_P M} [P], \quad (7.16)$$

где k_P — эффективная константа скорости самоочищения водной среды (сумма констант скорости псевдопервого порядка по всем каналам самоочищения).

Аналогично может быть учтено и бионакопление ЗВ. С учетом потока и диффузионного переноса между "ящиками" уравнения (7.14)–(7.16) могут быть распространены на другие "ящики". Дисперсионный и турбулентный обмены через границы "ящиков" рассчитываются по формуле

$$F = DS/l,$$

где F — расход воды, $m^3/ч$; D — коэффициент вихревой дисперсии, $m^2/ч$; S — площадь сечения вдоль границы обмена, m^2 ; l — характерная длина потока, т.е. средняя протяженность "ящика" вдоль оси обмена,

м. Это уравнение применимо и для описания взаимодействия между водным стоком и донными отложениями. Коэффициенты дисперсии при обмене бетонического пограничного слоя вследствие физической турбулентности изменяются в пределах $1,2 \cdot 10^{-4} - 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{ч}$.

Модель позволяет оценить, сколько вещества Р теряется в каждом "ящике" вследствие различных процессов переноса и трансформации. Кроме того, она показывает скорость снижения концентрации ЗВ в водной среде при внезапном прекращении нагрузки.

Для моделирования поведения ЗВ в водной экосистеме требуется множество входных данных. Обычно в активную базу данных вводят описание "ящиков", их взаимосвязь, данные по качеству воды, геометрические параметры экосистемы, параметры погодных условий, нагрузку по ЗВ, физико-химические свойства рассматриваемого вещества, значения констант скорости, их температурную зависимость, которая учитывается по закону Аррениуса. При этом константы скоростей являются функцией значимых параметров, от которых зависит способность водной среды к самоочищению.

В целом при известной нагрузке на водный объект по загрязняющему веществу применение математической модели дает долгосрочный прогноз ожидаемых концентраций вещества в окружающей среде в пространстве и во времени.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Бондаренко Н.Ф., Гак У.З. Электромагнитные явления в природных водах. — Л.: Гидрометеиздат, 1984. — 152 с.

Вотинцев К.К., Мещерякова А.И., Поповская Г.И. Крутоворот органического вещества в озёре Байкал. — Новосибирск: Наука, 1975. — 189 с.

Герлах С.А. Загрязнение морей: диагноз и терапия. — Л.: Гидрометеиздат, 1985. — 263 с.

Микробиологические и химические процессы деструкции органического вещества в водоемах. — Л.: Наука, 1979.

Поведение пестицидов и химикатов в окружающей среде // Труды советско-американского симпозиума, Айова-Сити, США, 1987. — Л.: Гидрометеиздат, 1991. — 432 с.

Самоочищение воды и миграция загрязнений по трофической цепи // Сб. статей АН СССР, Моск. об-во испытателей природы: Отв. ред. М.М.Телитченко — М.: Наука, 1984. — 183 с.

Теория и практика биологического самоочищения загрязненных вод. — М.: Наука, 1972.

Экологическая химия водной среды / Материалы II Всес. школы, Ереван, 1988; Под ред. Ю.И.Скурлатова. — М.: ИХФ АН СССР, 1988. — 349 с.

ГЛАВА 8

РЕДОКС-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ КИСЛОРОДА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА

В связи с важностью окислительно-восстановительных (редокс-) каталитических процессов для формирования биологической полноценности природной водной среды, для очистки природных и сточных вод, а также для совершенствования технологических процессов с экологической точки зрения остановимся на механизмах процессов с участием O_2 , H_2O_2 и ионов переходных металлов более детально.

§ 8.1. МОЛЕКУЛЯРНЫЙ КИСЛОРОД КАК ОКИСЛИТЕЛЬ. ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА МЕТАЛЛ- КИСЛОРОДНЫХ КОМПЛЕКСОВ

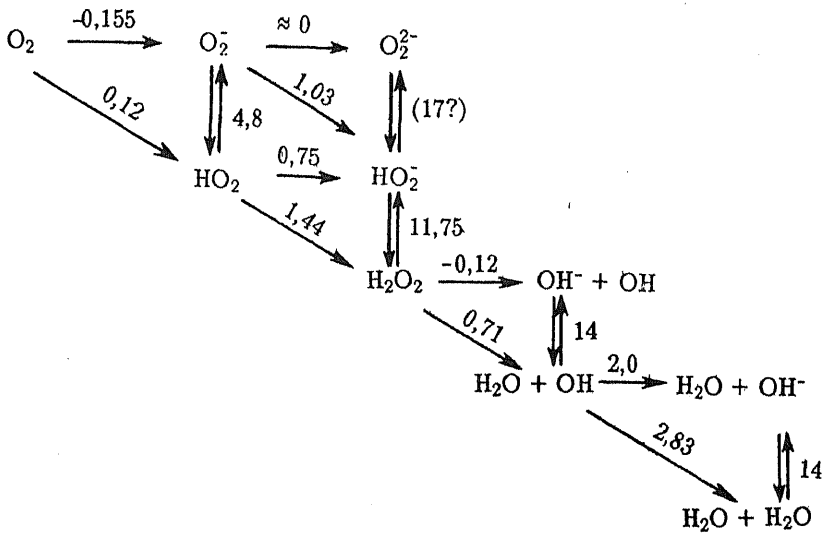
Напомним свойства, электрохимические и электронно-структурные особенности молекулярного кислорода.

В то время как при высоких температурах органические вещества "как огня" боятся кислорода, в молекулярной форме в нормальных условиях кислород крайне инертен. Реакции его с участием протекают эффективно лишь при высоких температурах, в основном в газовой фазе. Связано это с тем, что, несмотря на большой запас свободной энергии (2,73 эВ), в силу особенностей своей электронной структуры кислород выделяет эту энергию лишь при осуществлении многоэлектронных переходов, при электронном возбуждении, при частичном или полном восстановлении его до реакционноспособных промежуточных частиц.

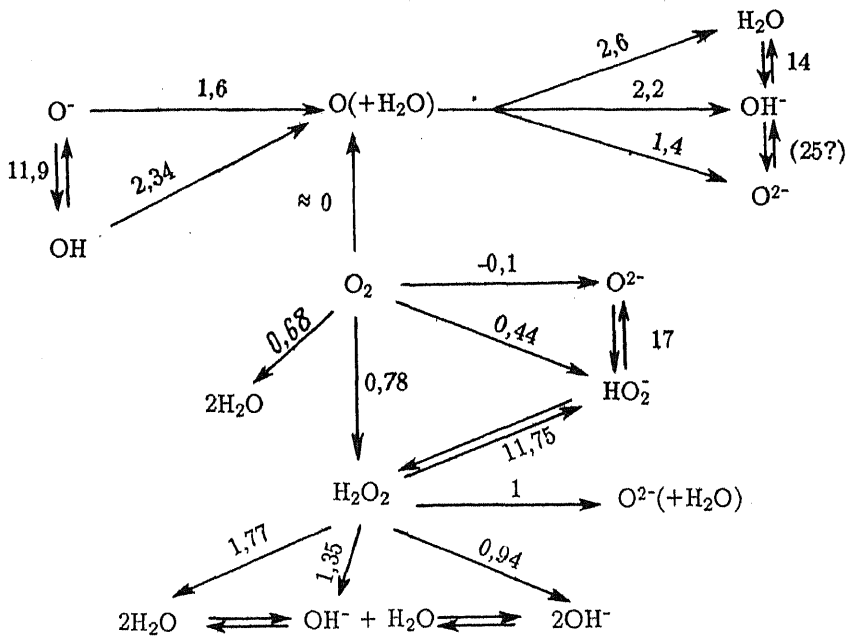
Последовательные одноэлектронные редокс-превращения O_2 до H_2O с учетом кислотно-основных форм промежуточных частиц можно представить в виде схемы А (с. 267).

Здесь у одинарных стрелок цифрами указаны редокс-потенциалы (эВ), у двойных — pK соответствующих кислотно-основных равновесий.

Энергетически более выгодны стадии двухэлектронного восстановления O_2 , H_2O_2 , в том числе и реакции с восстановлением O_2 до атомарного кислорода с разрывом $O-O$ -связи (схема Б, с. 267).



A



B.

Окислительные свойства O_2 и промежуточных продуктов его восстановления усиливаются в протонной среде, там, где есть возможность одновременного переноса электрона и связывания образующегося кислородного аниона с H^+ . Очевидно, если анион будет связан с ионом металла вместо H^+ , окислительные свойства O_2 будут выражены тем сильнее, чем выше заряд центрального иона. Так, одноэлектронный редокс-потенциал O_2^- -радикала в комплексе с Ti^{4+} возрастает до 2 эВ.

Поскольку одноэлектронные реакции восстановления O_2 , H_2O_2 термодинамически невыгодны, в то время как осуществление внешне-сферных двухэлектронных реакций крайне маловероятно, возникает вопрос о механизмах активации O_2 , H_2O_2 .

Как известно, молекула O_2 образуется за счет перекрывания валентных орбиталей двух атомов O , каждый из которых имеет по шесть электронов на внешних электронных оболочках: два на $2s$ - и четыре на трех $2p$ -орбиталях. При образовании связи $O-O$ неподеленные пары остаются на $2s$ -орбиталях. Из шести p -орбиталей две, направленные вдоль оси связи $O-O$, образуют одну связывающую и одну разрыхляющую σ -орбитали, а четыре попарно параллельные p -орбитали — две связывающие и две разрыхляющие π_x , π_y -орбитали (рис. 40).

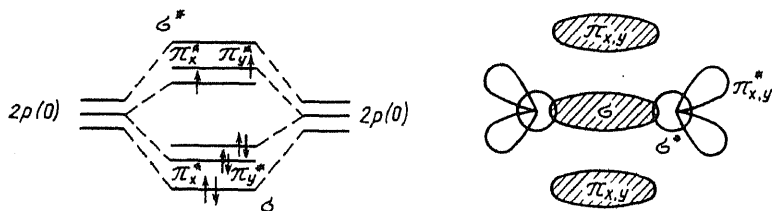
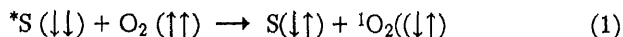


Рис. 40. Схематическое изображение формирования валентных орбиталей молекулы O_2 и их пространственной ориентации (заштрихованы молекулярные орбитали)

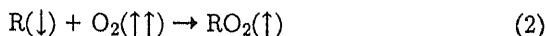
Заполнение молекулярных орбиталей в соответствии с правилом Гунда приводит к появлению двух неспаренных электронов в основном состоянии молекулы O_2 . Будучи бирадикалом, кислород относительно легко вступает в реакции спинового обмена с электронно-возбужденными частицами *S , находящимися в триплетном состоянии (без изменения суммарного значения спина):



Образующийся в этой реакции синглетный кислород гораздо более

реакционноспособен, чем кислород в триплетном состоянии (см. § 7.4). Свободная энергия ${}^1\text{O}_2$ составляет 23 ккал/моль.

В основном состоянии кислород эффективно взаимодействует с валентно-ненасыщенными соединениями (свободными радикалами) с образованием либо аддуктов — пероксидных радикалов



либо продуктов электронного переноса с образованием супероксидного радикала:



Очевидно, для эффективного протекания указанных реакций необходимо образование таких частиц, как $\text{S}(\downarrow\downarrow)$, $\text{R}(\downarrow)$, D^\cdot . В их образовании в природных условиях принимают участие солнечный свет и ионы металлов переменной валентности. Возможна также активация молекулярного кислорода, находящегося в основном состоянии, непосредственно ионами металлов переменной валентности.

Отсутствие у молекулы O_2 пространственно-протяженных орбиталей неподеленных пар обуславливает отсутствие и σ -донорных (лигандных) свойств. С этой же особенностью электронной структуры связаны отсутствие протонированных форм O_2 в кислой среде и низкая растворимость O_2 в воде. В силу этого обстоятельства кислород не может входить в координационную сферу металла по реакции обычного лигандного замещения, не образует комплексов с ионами металлов в окисленной форме M^{2+} . Взаимодействие кислорода возможно лишь с металлами M^+ , находящимися в восстановленной форме.

Будучи π -акцептором (O_2 принимает электрон на вакантные π^* -орбитали), кислород может участвовать в образовании координационной связи лишь за счет перекрывания заполненной (либо наполовину заполненной) t_{2g} -орбитали металла с вакантной (либо наполовину вакантной) разрыхляющей π -орбиталью кислорода. При этом тип образующегося металл-кислородного комплекса зависит от ориентации молекулы O_2 относительно центрального иона металла.

Координацию O_2 с центральным ионом металла можно в упрощенном виде представить двояким образом: возможна либо конфигурация с двумя эквивалентными атомами O , при которой координированный кислород выступает как бидентатный лиганд, либо конфигурация с неэквивалентными атомами O , где кислород выступает в качестве монодентатного лиганда (рис. 41).

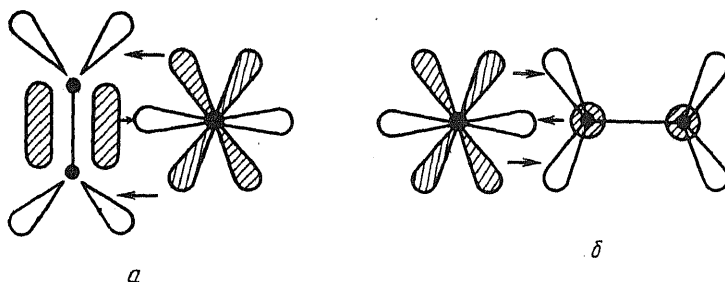


Рис. 41. Схематическое изображение конфигурации металло-кислородных комплексов:
a — комплекс «пероксидного» типа (бидентатная координация); *б* — комплекс «супероксидного» типа (монодентатная координация) (заштрихованы заполненные орбитали)

В обоих случаях электронная плотность, переносимая на молекулу O_2 по π -связи, не компенсируется обратным переносом на металл (по σ -связи), принцип электронейтральности Полинга нарушается, происходит частичный перенос заряда с металла на кислород.

До сих пор мы не рассматривали возможность вхождения O_2 в координационную сферу. В действительности же при наличии в среде σ -донорных лигандов (вода!) ионы металлов координационно, как правило, насыщены (по σ -связям).

Координационные соединения ионов переходных металлов обладают двумя наиболее существенными, с точки зрения участия их в реакциях электронного переноса, особенностями. Это наличие определенной симметрии лигандного окружения центрального иона металла и коллективный характер связей, вследствие чего значительное изменение геометрической и электронной структур комплексов может происходить без больших энергетических затрат.

В силу коллективного характера связей в металл-комплексных ионах, несмотря на высокую прочность координационных связей в среднем, возможно значительное изменение как геометрической структуры, так и числа связанных с металлом лигандных атомов без существенных энергетических затрат. Конформационные переходы между различными состояниями металл-комплексных ионов — распространенное явление. Известны примеры термических переходов между различными спиновыми состояниями иона металла, между структурами квадрат-тетраэдр или тетрагональными структурами с разной ориентацией оси симметрии.

Без структурной перестройки координационной сферы иона металла образование кислородного комплекса невозможно. Таким образом, вхождение O_2 в координационную сферу M^+ возможно только по по-

тенциально вакантному месту, которое реализуется при конформационном возбуждении иона металла. При таком возбуждении координационное число (КЧ) металла либо уменьшается, если одна из связей металл-лиганд резко ослабляется за счет одновременного упрочения остальных связей, либо возрастет, как правило, сразу на две единицы за счет синхронного искажения геометрии лигандного окружения (рис. 42).

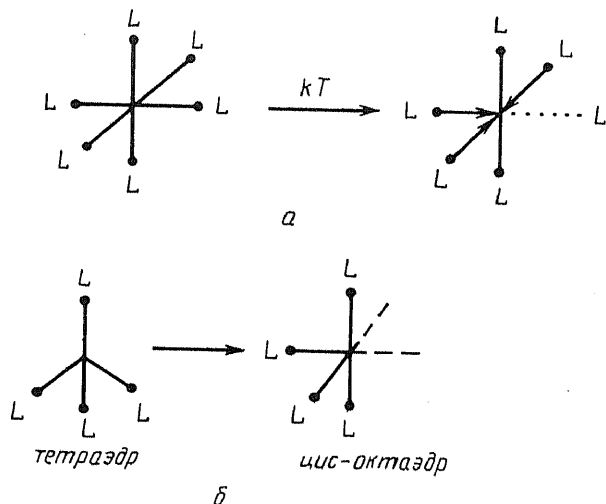


Рис. 42. Примеры образования потенциально вакантных мест в координационной сфере при конформационном возбуждении иона металла:
 а — диссоциативный механизм; б — механизм образования двух вакантных мест в цис-положении

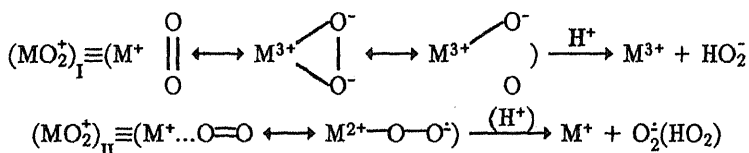
Первый тип конформационного возбуждения обычно реализуется, если исходный комплекс металла максимально координационно насыщен, второй — если КЧ металла в восстановленной форме меньше, чем в окисленной.

Координационные числа ионов переходных металлов изменяются от 2 до 8. В соответствии с приведенными на рис. 41–42 структурами, при взаимодействии O_2 с максимально координационно насыщенными ионами M^+ возможно образование лишь монодентатных кислородных комплексов — супероксидного типа. При взаимодействии O_2 с координационно ненасыщенными металлами наиболее вероятно образование бидентатных кислородных комплексов — пероксидного типа.

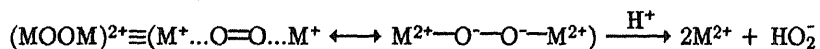
Комплексы первого типа наиболее характерны для ионов $\text{Co}^{2+}(d^7)$. Для них возможно также образование биядерных комплексов за счет координации второго атома O со вторым ионом металла. Образование кислородных комплексов пероксидного типа наиболее характерно для металлов Pd^0 , $\text{Pt}^0(d^{10})$, $\text{Ir}(d^8)$. В случае ионов меди (I) возможно образование комплексов как пероксидного (первичный продукт взаимодействия Cu^+ с O_2), так и супероксидного типа.

Названия "супероксидный" или "пероксидный" кислородные комплексы получили в зависимости от числа частично переносимых (внутрисферно) электронов: в первом случае — одного, во втором — двух. Соответственно комплекс супероксидного типа распадается на продукты электронного переноса с образованием супероксидного радикала, тогда как комплекс пероксидного типа — с образованием H_2O_2 .

Частичный одно- и двухэлектронный перенос заряда в кислородных комплексах супероксидного и пероксидного типов позволяет дать их наглядное представление в виде суперпозиции соответствующих предельных структур без переноса и с полным переносом заряда:



Биядерные кислородные комплексы (μ -пероксомостиковые) также могут быть представлены в виде суперпозиции структур без переноса и с полным переносом заряда:



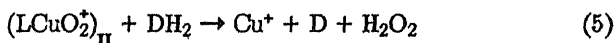
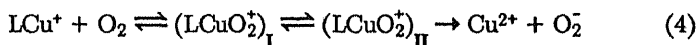
Образующиеся кислородные комплексы могут осуществлять функцию обратимых переносчиков O_2 . Наиболее благоприятные условия для этого реализуются, когда степень переноса заряда (α) в комплексе близка к 0,5, т.е. при эффективно ковалентном связывании O_2 . Эти условия выполняются при вполне определенных редокс-потенциалах ионов металла: в случае комплексов пероксидного типа — при $\varphi_0(\text{M}^{3+}/\text{M}^+) \approx \varphi_0(\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 0,44$ эВ, комплексов супероксидного типа — при $\varphi_0(\text{M}^{2+}/\text{M}^+) \approx \varphi_0(\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 0,1$ эВ, биядерных комплексов — при $\varphi_0(\text{M}^{2+}/\text{M}^+) \approx \varphi_0(\text{O}_2/\text{HO}_2^-)$.

Помимо распада на продукты электронного переноса для кислородных комплексов характерны реакции, типичные для продуктов резуль-

тирующего электронного переноса, а также специфические внутрисферные многоэлектронные редокс-превращения. Так, комплексы пероксидного типа $(MO_2)_I^+$ могут взаимодействовать с третьими частицами, проявляя реакционную способность, соответствующую M^{3+} (двухэлектронному акцептору) и даже атомарному кислороду (гидроксилирующему агенту). В результате происходит двухэлектронное окисление, гидроксилирование либо эпоксилирование субстратов.

Типичный пример — гидроксилирующая система Уденфринда: Fe^{3+} — ЭДТА — DH_2 — O_2 — субстрат. Здесь донор DH_2 (например, аскорбиновая кислота) восстанавливает ион железа, максимальное координационное число которого в комплексе с ЭДТА равно 8. Соответственно при взаимодействии Fe^{2+} ЭДТА с O_2 образуется комплекс с внутрисферным двухэлектронным переносом заряда, в котором возможны разрыв $O-O$ -связи и образование (частично!) структуры атомарного кислорода.

Комплексы супероксидного типа $(MO_2)_II^+$ взаимодействуют с субстратами либо подобно супероксидному радикалу (акцептору электрона и H^+), либо при внутрисферном взаимодействии — как двухэлектронный акцептор. Типичный пример — двухэлектронное окисление доноров H кислородными комплексами меди:



Заметим, что выделение и изучение в твердом виде возможно только наименее реакционноспособных кислородных комплексов. Чем выше реакционная способность промежуточной частицы, тем меньше шансов ее зарегистрировать или выделить в твердом виде. В то же время именно не наблюдаемые прямыми физико-химическими методами реакционноспособные металл-кислородные комплексы имеют определяющее значение в активации O_2 .

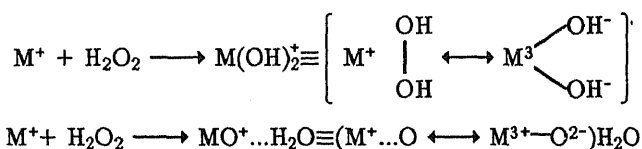
§ 8.2. МЕХАНИЗМЫ АКТИВАЦИИ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА, ОБРАЗОВАНИЕ И СВОЙСТВА СВЕРХОКИСЛЕННЫХ ИОНОВ МЕТАЛЛОВ

Процесс активации O_2 тесно связан с каталитической активацией пероксида водорода. В отличие от O_2 молекула H_2O_2 имеет вакантную лишь σ^* -разрыхляющую орбиталь, способную принять один или два

электрона. В то же время, обладая донорными свойствами, пероксид водорода может взаимодействовать с металлами и как восстановитель.

С ионами металлов в восстановленной форме реакция H_2O_2 может осуществляться как внешнесферно, так и с вхождением молекулы пероксида водорода во внутреннюю координационную сферу по механизму обычного лигандного замещения.

При внутрисферном взаимодействии H_2O_2 с ионами M^+ , имеющими потенциальновакантные места в координационной сфере, как и в случае O_2 , возможны два типа координации молекулы пероксида водорода: монодентатный при наличии всего одного вакантного места и бидентатный при наличии двух таких мест. В обоих случаях в зависимости от редокс-характеристик металла возможно осуществление как одно-, так и двухэлектронного переноса. При внутрисферном двухэлектронном переносе образуется промежуточный комплекс, в котором проявляются свойства сверхокисленного состояния иона металла либо атомарного кислорода:



Термодинамические критерии образования пероксидных частиц типа $M(OH)_2^{\ddagger}$, MO^+ определяются равенствами ($\alpha \approx 0,5$)

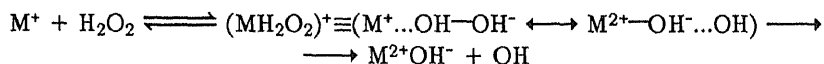
$$\varphi_0(M^{3+}/M^+) \approx \varphi_0(H_2O_2/2OH^-) = 0,95 \text{ эВ,}$$

$$\varphi_0(M^{3+}/M^+) \approx \varphi_0(H_2O_2/O^{2-} + H_2O) \approx 1 \text{ эВ.}$$

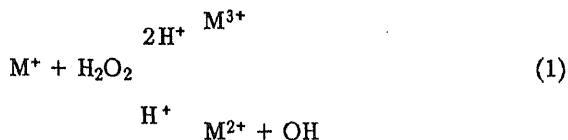
В кислой среде частицы MO^+ , $M(OH)_2^{\ddagger}$ взаимодействуют с H^+ с образованием других реакционноспособных частиц: комплекса $MOH^{2+} \equiv (M^{2+} \dots OH \longleftrightarrow M^{3+} OH^-)$ и иона металла в сверхокисленном состоянии M^{3+} .

В нейтральной среде частицы MO^+ , $M(OH)_2^{\ddagger}$ гидролизуются (вследствие частичного нахождения этих частиц в состоянии M^{3+}) с образованием гидроксопроизводных, причем гидролиз этих частиц может сопровождаться окислением воды до OH -радикала.

При внутрисферном одноэлектронном переносе заряда металлпероксидный комплекс распадается с образованием OH -радикала:



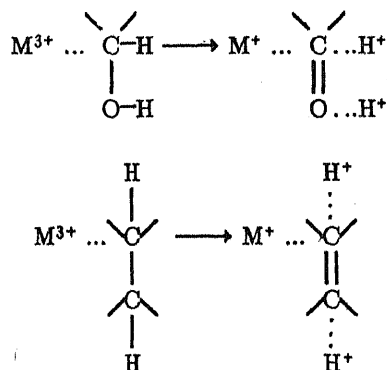
В отсутствие перехватчиков промежуточных частиц типа MO^+ , $M(OH)_2^+$, MOH^{2+} , $(MH_2O_2)^+$ в протонной среде взаимодействие M^+ с H_2O_2 сопровождается образованием в качестве продуктов либо M^{3+} , либо OH :



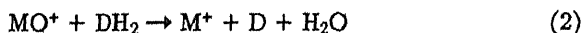
Направление процесса определяется редокс-потенциалом пар M^{3+}/M^+ , M^{2+}/M^+ в сопоставлении со значениями $\varphi_0(H_2O_2/2H_2O) = 1,77$ эВ, $\varphi_0(H_2O_2/OH + H_2O) = 0,71$ эВ.

Таким образом, активация H_2O_2 сопровождается образованием свободного либо комплексно связанного OH -радикала или атомарного кислорода, либо иона металла в сверхокисленном состоянии. Реакционноспособные свойства производных M^{3+} представляют большой интерес как для понимания механизмов некоторых биологических процессов окисления, так и для применения в технологии.

Ионы M^{3+} могут взаимодействовать с субстратами как двухэлектронные акцепторы, окисляя спирты и насыщенные углеводороды:



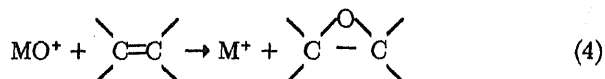
Частицы типа MO^+ могут участвовать во внутрисферном двухэлектронном окислении доноров H :



а также в реакциях гидроксирования

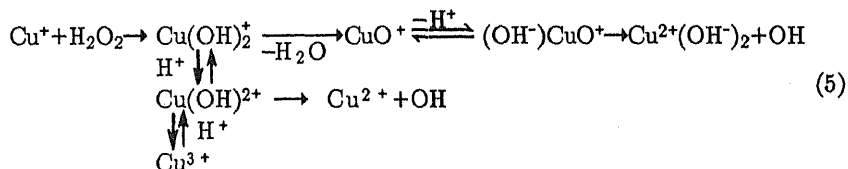


и эпексидирования

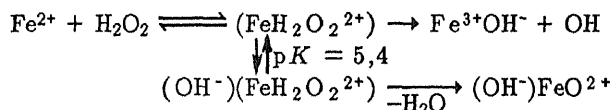


Зачастую при образовании металл-пероксидных комплексов могут одновременно выполняться требования как одно-, так и двухэлектронного внутрисферного переноса заряда. Это приводит к совмещению в некоторых металл-пероксидных частицах реакционной способности одновременно ОН-радикала, иона металла в сверхокисленном состоянии и синглетного атомарного кислорода.

Как указывалось, в природных водах наиболее значимыми катализаторами процессов окисления с участием H_2O_2 являются ионы и комплексы меди и железа. Несмотря на кажущуюся простоту реакций M^+ с H_2O_2 , реальный механизм взаимодействия Cu^+ и Fe^{2+} с H_2O_2 довольно сложен и включает несколько промежуточных стадий. Так, в случае меди он может быть представлен реакциями



В случае ионов железа в зависимости от рН возможно образование как ОН-радикала, так и феррил-иона:

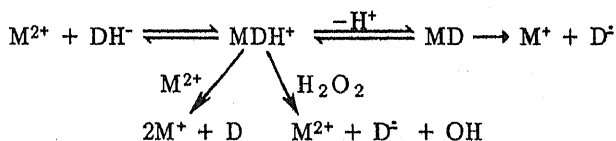


В реальных условиях каталитическая активация O_2 и H_2O_2 может осуществляться эффективно лишь в случае регенерации восстановленных форм металлов, т.е. при наличии в системе восстановительных эквивалентов.

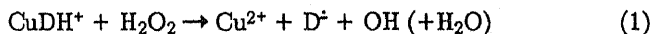
§ 8.3. ТИПОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛЕНИЯ С УЧАСТИЕМ O_2 , H_2O_2

Важнейшей стадией в каталитических процессах окисления различных веществ молекулярным кислородом и пероксидом водорода явля-

ется полное или частичное восстановление иона металла переменной валентности, участвующего в последующем взаимодействии с O_2 или H_2O_2 . Такое восстановление возможно либо при внешнем инициировании M^+ , либо за счет взаимодействия M^{2+} с донорами электрона. При наличии у донора (DH^-) лигандных свойств взаимодействие его с ионом металла в окисленной форме сопровождается образованием промежуточного комплекса частичного переноса заряда (ЧПЗ). Этот комплекс может затем либо распадаться на продукты электронного переноса с образованием восстановленной формы металла M^+ и радикала редокс-лиганда D^\cdot , либо взаимодействовать с другой окислительной частицей, обладая (частично) свойствами иона M^+ и D^\cdot . В качестве такой окислительной частицы обычно выступает второй ион металла в окисленной форме. С другой стороны, окислителем может служить пероксид водорода, входящий в координационную сферу металл-донорного комплекса с образованием тройного комплекса ЧПЗ. Общую схему взаимодействия M^{2+} с DH^- можно представить в виде

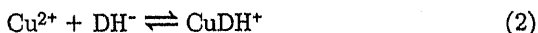


Примером инициирования OH^- -радикалов ионом металла в частично восстановленной форме (без результирующего образования M^+ !) при комплексообразовании M^{2+} с лигандом-восстановителем служит взаимодействие H_2O_2 с медно-аскорбатным комплексом:



Фактически ион металла может находиться в окисленной форме и не менять своей валентности в процессе инициирования OH^- .

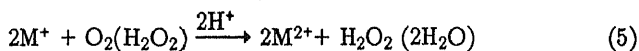
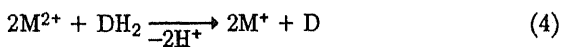
Кооперация двух ионов металла при двухэлектронном окислении редокс-лиганда также распространенное явление в металл-комплексном катализе. Например, взаимодействие Cu^{2+} с аскорбиновой кислотой протекает преимущественно с участием двух ионов меди:



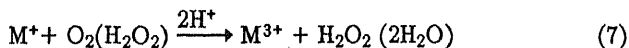
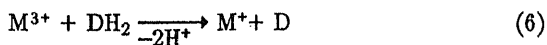
В общем случае редокс-каталитические процессы с участием ионов металлов переменной валентности, O_2 и H_2O_2 , могут быть разделены на циклические, активационные и радикально-цепные или индуцированные.

В циклическом механизме окислительной частицей, непосредственно участвующей в окислении субстрата, является ион металла в окисленном либо сверхокисленном состоянии. Роль O_2 (H_2O_2) при этом сводится лишь к регенерации окисленной (сверхокисленной) формы металла при окислении восстановленной формы, образующейся в процессе окисления субстрата.

Отдельные стадии такого процесса протекают по стехиометрическим реакциям типа



или

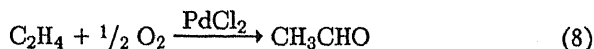


Эти брутто-реакции могут протекать как с участием, так и без участия промежуточных свободных радикалов. Цепные процессы в этом случае не реализуются.

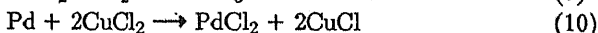
При циклическом механизме для каждого окисляемого субстрата существует катализатор с оптимальной величиной редокс-потенциала пары M^{2+}/M^+ (M^{3+}/M^+). Чем выше $\varphi_0(M^{2+}/M^+)$, $\varphi_0(M^{3+}/M^+)$, тем при прочих равных условиях быстрее взаимодействует окисленный металл с субстратом и медленнее происходит регенерация окисленной формы при взаимодействии M^+ с O_2 (H_2O_2). В зависимости от величины φ_0 и концентрации реагентов могут реализоваться два крайних случая: 1) скорость реакции лимитируется окислением субстрата ионом металла, находящимся в окисленной форме; 2) скорость лимитируется окислением M^+ , ион металла находится в восстановленной форме. В первом случае скорость реакции не зависит от концентрации O_2 (H_2O_2), во втором — не зависит от концентрации субстрата. При изменении концентрации реагентов в широких пределах наблюдаются меняющиеся (дробные) порядки реакции. С ростом концентрации субстрата скорость реакции растет, достигая предельного значения.

Оптимизация величин $\varphi_0(M^{2+}/M^+)$, $\varphi_0(M^{3+}/M^+)$ может достигаться либо подбором иона металла и условий проведения реакции (температура, солевой состав, pH среды), либо изменением лигандного окружения центрального иона.

Циклические механизмы широко распространены в технологических и биологических процессах. Типичный пример — получение ацетальдегида из этилена на палладиевом катализаторе



с участием CuCl_2 в качестве сокатализатора:

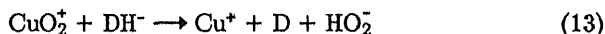


В активационном механизме частицами-окислителями являются рассмотренные выше металл-кислородные и металл-пероксидные комплексы. В зависимости от способа образования иона металла в восстановленной форме активационный механизм может быть молекулярно-цепным и нецепным. Как правило, активационные механизмы реакций осуществляются без промежуточного образования реакционноспособных радикалов. Нецепные активационные механизмы распространены в процессах жизнедеятельности.

Примером ион-молекулярного цепного механизма служит окисление аскорбата (DH^-) кислородом и пероксидом водорода:

Инициирование $\rightarrow \text{Cu}^+$

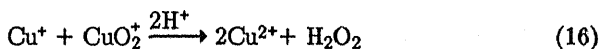
продолжение цепи



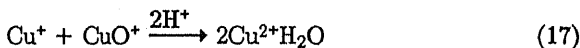
или



обрыв цепи



или

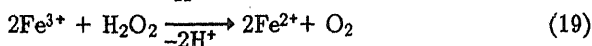
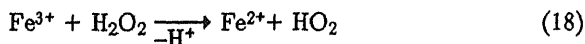


В реакциях (12)–(17) частицы CuO_2^+ , CuO^+ участвуют в стадиях продолжения в двухэлектронном окислении субстрата-донора H. Аналогичный механизм реализуется и при окислении других природных восстановителей, обладающих лигандными свойствами, — дигидрокси-фумаровой кислоты, гидрохинона. По-видимому, это распространенный в природе тип активационного катализа.

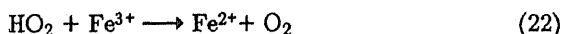
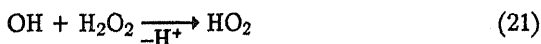
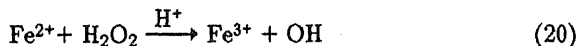
Редокс-каталитические радикально-цепные процессы могут протекать при инициировании свободных радикалов с участием как иона металла, так и за счет внешних воздействий.

Каталитическое инициирование радикалов в кислой среде наиболее характерно для ионов железа при взаимодействии их с H_2O_2 . Классический пример радикально-цепного процесса — каталитическое разложение H_2O_2 :

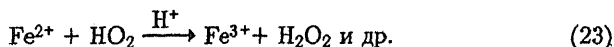
инициирование цепи



продолжение цепи



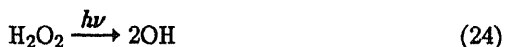
обрыв цепи



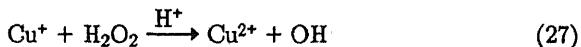
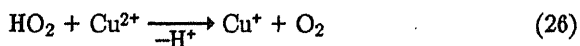
Пероксид водорода здесь выступает в качестве окислителя, источника радикалов OH , и в качестве субстрата-донора электрона (атома H), участвующего в восстановлении ионов Fe^{3+} .

В случае ионов меди редокс-потенциал пары $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ слишком низкий (0,153 эВ), чтобы ион Cu^{2+} мог окислить H_2O_2 в кислой среде. В то же время при наличии внешних источников инициирования (например, примесь ионов железа, ультрафиолетовое излучение) реализуется эффективной радикально-цепной процесс:

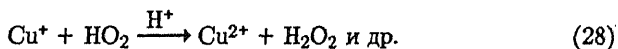
инициирование цепи



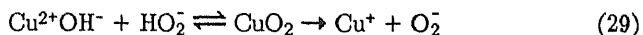
продолжение цепи



обрыв цепи



В области нейтральных значений pH среды ионы меди могут участвовать в инициировании свободных радикалов самостоятельно, поскольку усиливаются электронно-донорные свойства пероксида водорода и образуется промежуточный медь-кислородный комплекс ЧПЗ, распадающийся на продукты электронного переноса:



Константа скорости таких реакций может достигать при обычных температурах 10^7 – $10^8 \text{ M}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$, что обеспечивает эффективное инициирование радикалов ионами меди в слабощелочных средах.

§ 8.4. ПЕРСПЕКТИВЫ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ИСПОЛЬЗОВАНИЯ O_2 И H_2O_2 КАК ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ ОКИСЛИТЕЛЕЙ

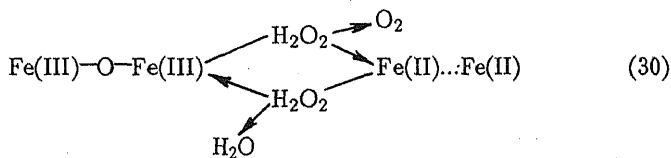
Применение H_2O_2 , O_2 в технологических процессах в качестве окислителей взамен применяемых ныне таких сильных окислителей, как гипохлорит, перманганат, пирролюзит, персульфат и др., дало бы природоохранный эффект. Дело в том, что при использовании указанных сильных окислителей образуются продукты их восстановления, загрязняющие сточные воды, требующие утилизации либо дорогостоящей очистки. Применение же O_2 , H_2O_2 способствует получению экологически чистых продуктов, поскольку при их восстановлении образуется вода. Применение этих экологически чистых окислителей тем более перспективно, что с их участием в живой клетке осуществляются многие окислительно-восстановительные процессы синтеза и деструкции различных органических веществ.

Подбирая катализатор и условия проведения реакции, можно реализовать редокс-каталитический процесс по тому или иному механизму, оптимизировать его в технологическом процессе. Необходимо стремиться к достижению высокого выхода конечных продуктов с высокой степенью селективности. Другими словами, необходимо более полно использовать сырье при максимальном выходе целевого продукта и сокращении отходов, загрязняющих окружающую среду. При этом в процессах с участием свободных радикалов могут быть получены нежелательные побочные продукты.

В редокс-каталитических технологических процессах снижение роли свободных радикалов в окислении субстратов может достигаться несколькими путями. Основные из них:

1. Использование в качестве катализаторов полиядерных комплексов (кластеров), осуществляющих функцию многоэлектронных доноров и акцепторов.
2. Использование локально высоких концентраций катализаторов одноэлектронных процессов без выхода свободных радикалов за пределы реакционной зоны.

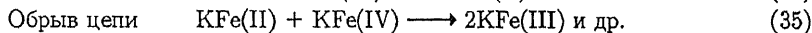
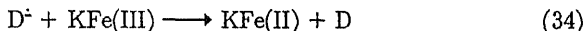
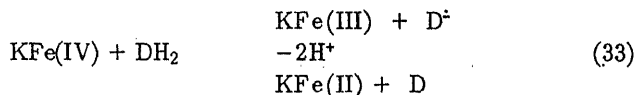
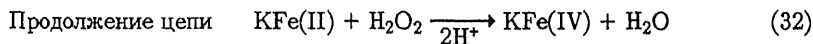
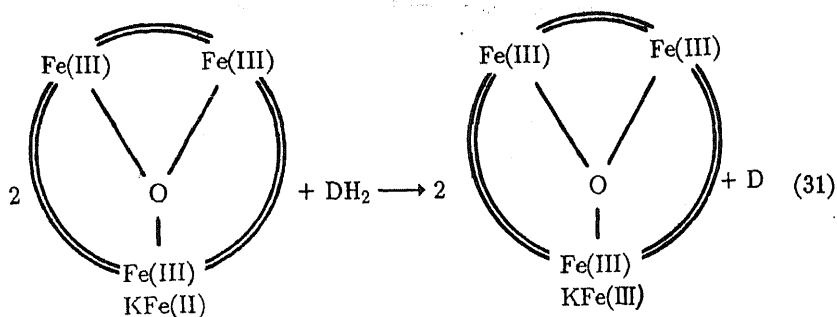
Кластерный катализ, как гетерогенный или катализ микроколлоидными частицами, осуществляется, как правило, по циклическому механизму. Например, разложение H_2O_2 микроколлоидными частицами железа в нейтральной среде:



Возможна также реализация цепного ион-молекулярного (активационного) механизма. В качестве катализаторов таких процессов могут выступать, в частности, трехъядерные ацетатные комплексы железа. Такие оксомостиковые трехъядерные комплексы представляют большой интерес, так как легко образуются не только с ионами железа, но и с другими металлами. Лигандами помимо уксусной кислоты могут быть различные карбоновые и аминокислоты. В трехъядерном кластере три иона металла симметрично связаны с центральным оксониевым мостиком (O^{2-}), а мостики между соседними ионами металлов образуют кислотные остатки (по два мостика между каждой парой металлов). У каждого иона металла одно из шести координационных мест, расположенных в транс-положении к оксомостику, занято легко обмениваемой молекулой воды.

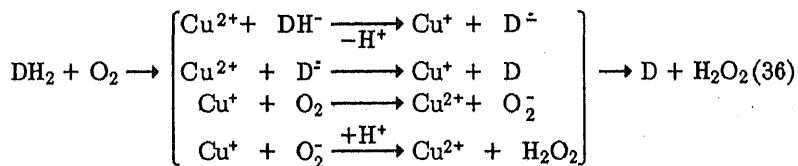
Ион-молекулярный механизм окисления аскорбиновой кислоты (DH_2) пероксидом водорода может быть представлен такой схемой:

Инициирование цепи



Здесь кластер выступает как одно- и двухэлектронный донор и акцептор, сохраняющий свою структуру в ходе каталитического процесса. Эта структура сохраняется до весьма низких концентраций ионов железа и лиганда. Не исключено, что подобные трехъядерные карбоксилаты могут образовываться и в природных условиях, являясь катализаторами окислительно-восстановительных процессов с участием H_2O_2 .

Высокие локальные концентрации одноэлектронных активных центров наиболее просто достигаются при использовании металл-полимерных катализаторов. Вследствие большой концентрации лигандных групп в фазе макромолекулярного клубка при связывании металла достигаются его локальные концентрации порядка 0,1 М. В этих условиях свободные радикалы если и образуются, то в силу своей высокой реакционной способности и высокой концентрации металла реагируют в пределах макромолекулярного клубка без выхода в объем. Например, при катализе окисления аскорбиновой кислоты в присутствии металл-полимерного комплекса Cu^{2+} с поли-4-винилпиридином. Это типичный водорастворимый полидентатный полимерный лиганд, существующий в растворе в виде рыхлого клубка. Ионы меди связываются как близко расположенные пиридиновые остатки, так и удаленные вдоль полимерной цепи. В результате поперечных "сшивок" образуется динамически подвижная пространственная структура металл-полимерного комплекса с высокой концентрацией ионов меди внутри этого клубка. Каталитические центры в клубке обладают различной реакционной способностью: наряду с высокореакционноспособными часть ионов меди практически не обладает каталитической активностью. С участием реакционноспособных центров в пределах клубка реализуется циклический механизм с одноэлектронными стадиями:



Протоны, участвующие в реакции, частично связаны с незанятыми ионами меди пиридиновыми остатками макромолекулярного лиганда.

Для "внешнего" наблюдателя (за пределами клубка) реализуется эффективно молекулярный (нерадикальный) механизм без выхода свободных радикалов в объем.

Применение гомогенных катализаторов с высокой концентрацией ионов металлов (как и применение водорастворимых металл-полимерных катализаторов) в технологических процессах, как правило, невы-

годно из-за трудностей отделения продуктов реакции от катализатора. Трудности эти не возникают лишь в том случае, если продукт реакции газообразный или осаждается в твердом виде.

Гораздо более технологичным является использование сетчатых металл-полимерных катализаторов, когда между отдельными полимерными цепями существуют "мостики". В результате подбора "мостиков" можно создавать пространственную структуру полимерных цепей с заданными размерами ячеек и подвижностью звеньев. Изменяя природу функциональных лигандных групп в сетчатом полимере или природу иона металла, можно практически для любого окислительно-восстановительного процесса подобрать оптимальный катализатор, который будет эффективно способствовать нерадикальному процессу с высокой степенью селективности.

Использование катализаторов на основе ионитов, модифицированных ионами переходных металлов, особенно перспективно при разработке методов каталитической очистки сточных вод от высокотоксичных соединений серы.

§ 8.5. ВНУТРИКЛЕТОЧНЫЕ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ С УЧАСТИЕМ O_2 И H_2O_2

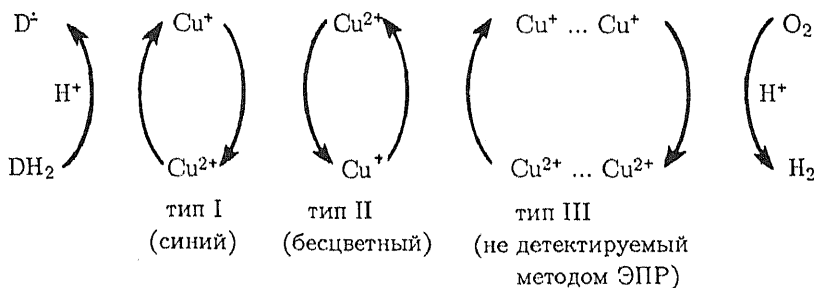
Реакции с участием O_2 и H_2O_2 играют в живом организме исключительно важную роль. Не вдаваясь во все многообразие внутриклеточных редокс-процессов¹, рассмотрим действие металлоферментов, катализирующих реакции с участием O_2 , H_2O_2 . Реакции с участием O_2 катализируются оксидазами и оксигеназами.

Оксидазы катализируют редокс-процессы, в которых кислород выступает как электронный акцептор. Наиболее детально изучены ферменты, катализирующие 4-электронный перенос: лакказы, аскорбатоксидаза, цитохром *c*-оксидаза. Общее свойство этих ферментов — наличие пространственно разделенных центров окисления субстрата и восстановления кислорода.

Лакказа и аскорбатоксидаза — сходные ферменты, содержат в активных центрах ионы меди, которые в зависимости от ядерности и спектральных характеристик могут быть трех типов.

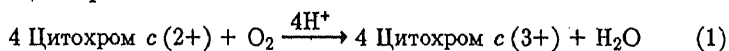
Механизм ферментативной реакции окисления субстрата — восстановление O_2 до воды при участии этих ферментов может быть представлен схемой

¹ Подробнее см.: Метелица Д.И. Моделирование окислительно-восстановительных ферментов; Лукьянова Л.Д., Балмуханов Б.С., Уголев А.Т. Кислород-зависимые процессы в клетке и ее функциональное состояние.



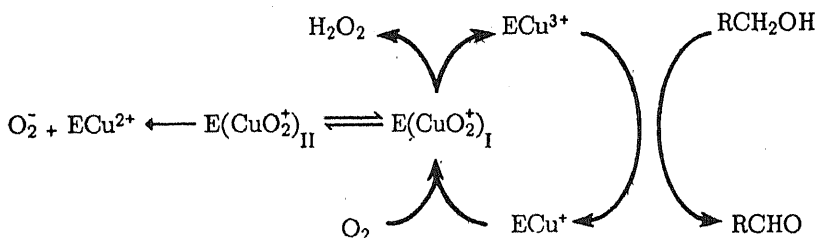
из которой видно, что в центре связывания субстрата происходит окисление его ионами меди типа I. Затем через посредничество ионов меди типа II электроны поочередно передаются на биядерный центр типа III связывания O_2 , восстанавливая кислород до воды.

Цитохром *c*-оксидаза локализована в митохондриях и играет ключевую роль в процессах клеточного дыхания, катализируя реакцию окисления цитохрома *c*:



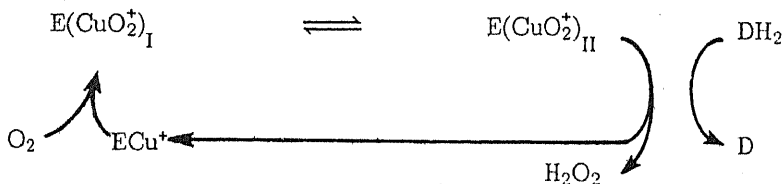
Механизм этой реакции качественно аналогичен приведенному выше для случая лакказы и аскорбатоксидазы. Отличие заключается в том, что имеется два независимых центра акцептирования электрона от субстрата — гемовый (гем *a*) и медный (Cu_{a_1}), а биядерный центр восстановления O_2 формируется не из двух ионов меди, а из гема a_3 и иона меди Cu_{a_3} .

Другая распространенная группа оксидаз катализирует восстановление O_2 до H_2O_2 . Как правило, эти оксидазы содержат в активном центре один бесцветный ион меди (тип II). Представителями этой группы ферментов являются: уриказа, катализирующая окисление мочевой кислоты; полифенолоксидаза, катализирующая окисление катехина в соответствующий *o*-хинон; оксидазы аминокислот, окисляющие аминокислоты в кето- или альдегидокислоты с одновременным деаминированием (образование NH_3); аминоксидазы, катализирующие окисление сложных аминов до соответствующего кетона или альдегида и NH_3 ; гликолюксидаза, окисляющая гликолевую кислоту в глиоксальную; ксантиноксидаза, катализирующая окисление ксантина в мочевую кислоту, и некоторые другие. Механизмы встречаются разные — циклические и активационные. Например, в случае галактозооксидазы реализуется циклический механизм двухэлектронного окисления субстрата и Cu^+ :

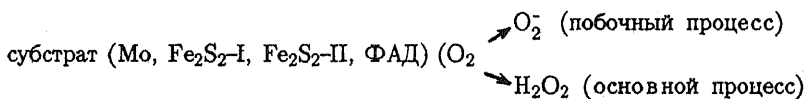


Частицей-окислителем в этом процессе является ион меди в сверх-окисленном состоянии ECu^{3+} . В побочном процессе в результате распада промежуточного кислородного комплекса образуется радикал O_2^- .

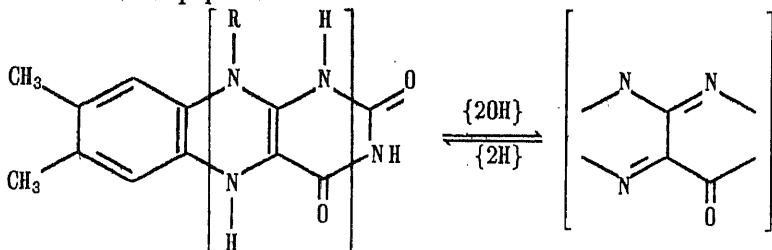
Окислительное действие уриказы и ряда других оксидаз связано с активацией непосредственно кислорода. Механизм процесса можно представить в виде



В механизме действия ксантиноксидазы эффективно реализуется одноэлектронное восстановление O_2 (наряду с двухэлектронным). В этом ферменте субстрат окисляется под действием входящего в активный центр Mo^{5+} . Электрон затем через посредство кластеров Fe_2S_2 по электронно-транспортной цепи передается флавины (ФАД), участвующему в восстановлении O_2 до O_2^- :



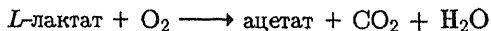
Флавиновый кофермент



участвует и в механизме действия некоторых других оксидаз.

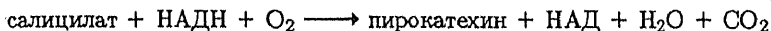
Оксигеназы катализируют включение одного или двух атомов кислорода в молекулу субстрата. В активном центре оксигеназ содержатся ионы меди и железа.

Монооксигеназы (гидроксилазы) включают в субстрат один атом O, а второй высвобождается в виде H₂O. Как правило, гидроксилазы содержат в качестве кофактора ФАД. Наиболее распространены они у бактерий, например лактатмонооксигеназа катализирует реакцию

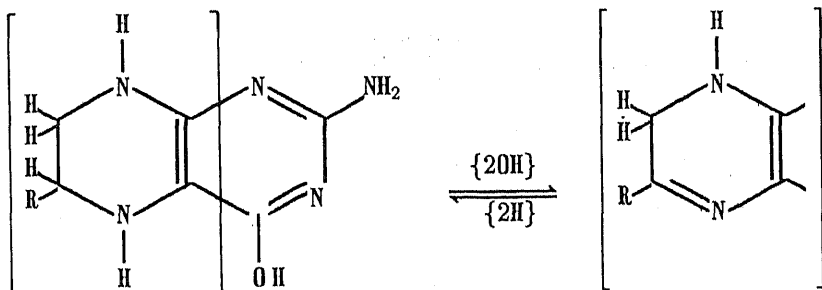


Этот фермент не требует наличия "внешнего" донора, донором служит сам субстрат.

Для многих других оксигеназ требуется внешний донор, в качестве которого обычно выступает НАДН или НАДФН. Например, салицилат-I-монооксигеназа катализирует процесс окисления салицилата по реакции



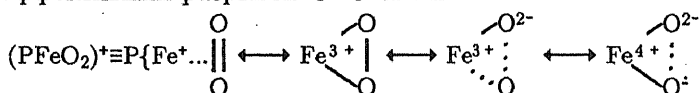
В подобных реакциях флавин играет роль переносчика двух электронов от НАДН к одноэлектронному акцептору. Аналогичную функцию в некоторых Fe²⁺,³⁺-содержащих оксигеназах, например в фенилаланинмонооксигеназе, играют птеридины:



Наибольшее значение имеют гидроксилирующие ферменты микросомального окисления, содержащие цитохром Р-450 монооксигеназы. У человека и млекопитающих цитохром Р-450-содержащая оксигеназа печени является ферментной системой, которая обладает способностью окислять и таким образом переводить в водорастворимое состояние и удалять из организма десятки и сотни тысяч низкомолекулярных соединений, в отношении которых эта ферментная система выполняет функцию, аналогичную функции иммунной системы в отношении высокомолекулярных соединений.

Механизм действия цитохрома Р-450 связан с образованием кисло-

родного комплекса ЧПЗ с сильным переносом заряда, сопровождающимся эффективным разрывом O—O-связи:



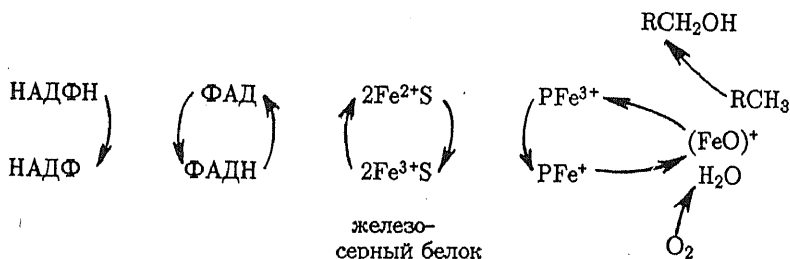
P — порфириновый лиганд активного центра фермента.

Распределение по предельным структурам в таком комплексе зависит от локальных свойств среды. В условиях клетки доля состояний

$PFe^{3+}O$, $PFe^{4+}O^{\cdot-}$, по-видимому, значительна. Взаимодействие комплекса с субстратами как частицы $PFe^{3+}O$ будет сопровождаться внедрением атома O по связи C—H. При взаимодействии комплекса $PFeO_2^+$ как частицы $PFe^{4+}O^{\cdot-}$ будет происходить окисление субстрата по радикальному механизму (подобно реакции с участием OH-радикала).

В биологических системах элементарный акт переноса электрона в активном центре металлофермента зачастую сопряжен с системами переноса высвобождаемых окислительно-восстановительных эквивалентов на большие расстояния. Это осуществляется как через посредство Fe-, S-кластерных электронно-транспортных цепей, так и флавиновых и никотинамидных коферментов.

В системе гидроксирования субстратов с помощью цитохрома P-450 реализуется такая последовательность превращений:

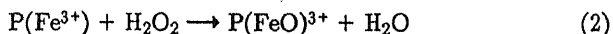


Интересно отметить, что окисление многих субстратов в микросомальной гидрокслирующей системе происходит идентично при использовании вместо O_2 гидропероксидов. Это указывает на однотипность промежуточных частиц, образующихся при взаимодействии P-450 с O_2 и $ROOH$.

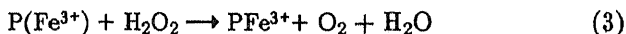
Этот пример лишний раз показывает, что процессы активации O_2 и H_2O_2 тесно связаны друг с другом.

Природными катализаторами процессов с участием H_2O_2 служат каталазы и пероксидазы, как правило, гемсодержащие ферменты. Каталаза приводит к разрушению избыточного пероксида водорода, содержащегося в клетке, до O_2 и воды. Пероксидаза восстанавливает H_2O_2 до воды, используя высвобождающиеся окислительные эквиваленты для осуществления метаболических процессов и самоочищения внутренней среды клетки от вредных веществ с электронно-донорной функцией.

Каталаза — наиболее активна из всех ферментов. Кроме H_2O_2 субстратами для нее (в качестве донора Н), хотя и в 10 000 раз менее активными, являются низшие алифатические спирты (метанол и этанол). Поэтому в организме помимо функции регулятора H_2O_2 каталаза участвует и в метаболизме этих спиртов, концентрация которых в крови может быть на много порядков больше, чем H_2O_2 . В обоих случаях (каталазы и пероксидазы) при взаимодействии H_2O_2 с активным центром фермента образуется промежуточный комплекс (соединение I), который может быть отождествлен с частицей типа MO^+ :



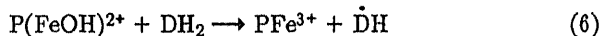
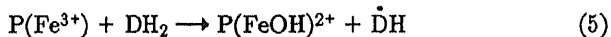
В случае каталазы окисляемым субстратом для этой частицы служит вторая молекула H_2O_2 :



Суммарный каталитический процесс разложения H_2O_2 при этом описывается реакцией



В случае пероксидазы субстратами служат доноры электрона и водорода. Окисление наиболее низкомолекулярных доноров (например, формиата, формальдегида) осуществляется двухэлектронно. Большинство же более громоздких субстратов окисляется через последовательные одноэлектронные стадии с промежуточным образованием свободных радикалов субстрата и второго промежуточного комплекса (соединение II), реакционноспособного в отношении DH_2 :



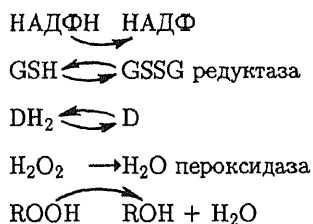
Конечные продукты окисления DH_2 образуются либо в результате рекомбинации радикалов, либо в результате их последующих превращений с участием ионов металлов переменной валентности, молекулярного кислорода и H_2O_2 .

Промежуточные комплексы, образующиеся при взаимодействии гемсодержащих ферментов с H_2O_2 (соединения I, II), регистрируются спектрофотометрически, в том числе в живых клетках и в перфузированной (промываемой физиологическим раствором) печени. По стационарной концентрации соединения I удается оценить содержание внутриклеточного H_2O_2 (в клетках млекопитающих оно порядка 10^{-7} – 10^{-6} М). Очевидно, концентрация внутриклеточного H_2O_2 зависит от вида клетки, содержания в ней клеточных ферментов и скорости метаболических процессов. Так, бактерии содержат много каталазы, растения — много пероксидазы, водоросли содержат и каталазу, и пероксидазу. Много каталазы в крови, где она защищает эритроциты от окисления пероксидом водорода. С другой стороны, известны так называемые акаталаты — животные, в крови которых каталаза не обнаружена.

Ингибиторами каталазы и пероксидазы являются низкомолекулярные лиганды — комплексообразователи Fe^{3+} : CN^- , F^- , N_3^- и др.

Освобождение восстановительных эквивалентов из органических субстратов во внутриклеточных процессах происходит в результате деятельности дегидрогеназ — ферментов, переносящих восстановительные эквиваленты к НАД с образованием двухэлектронно-окисленного субстрата и НАДН. Многие дегидрогеназы содержат в качестве необходимого компонента ион $Zn(II)$.

Редокс-состояние внутриклеточной среды определяется соотношением потоков окислительных эквивалентов в виде H_2O_2 и восстановительных в виде НАДН и ФАДН. В нормальном состоянии клетки дегидрогеназные реакции, сопровождающиеся образованием восстановительных эквивалентов, сбалансированы с оксидазными реакциями, в которых образуется H_2O_2 . Регулирование внутриклеточных потоков окислительных и восстановительных эквивалентов осуществляется с помощью глутатиона (GSH) и аскорбиновой кислоты (DH_2):

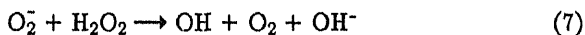


В некоторых клетках регуляция редокс-состояния осуществляется и без участия аскорбиновой кислоты (например, в клетках синезеленых водорослей).

Очевидно, при интенсивном водообмене с внешней средой возможно влияние редокс-состояния среды на внутриклеточное соотношение окислительно-восстановительных эквивалентов, выражаемое отношением НАД(Ф)/НАД(Ф) или АТФ/АДФ. Разбалансировка внутриклеточных редокс-процессов может приводить и к разбалансировке других функциональных систем клетки (см. § 9.1).

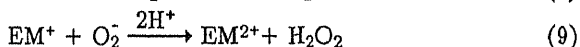
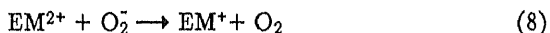
Большое значение для жизнедеятельности клетки имеет так называемое пероксидное окисление липидов. Под этим термином понимается окисление жирных кислот, входящих в состав мембран. Процесс пероксидного окисления липидов в норме регулируется ферментами, основным из которых является глутатион-пероксидаза. Физиологическая значимость пероксидного окисления липидов связана с тем, что пероксиды липидов могут выступать в качестве регуляторов проницаемости клеточных мембран и активности монооксигеназных реакций.

Активация пероксидного окисления липидов под влиянием внешних воздействий может привести к разрушению или структурному искажению мембран и прекращению деятельности полиферментных систем, связанных с транспортом электронов на большие расстояния. Пероксидному окислению липидов способствуют процессы, сопровождающиеся образованием внутриклеточных ОН-радикалов. Помимо радиационно-химических эффектов радикалы ОН могут образовываться и в результате каталитических окислительно-восстановительных процессов. В основном в клетке радикалы ОН образуются при катализе реакции O_2^- с H_2O_2 :



На интенсификации этой реакции основано действие многих сельскохозяйственных препаратов. Например, разобщители процесса фотосинтеза могут приводить к накоплению внутриклеточного пероксида водорода и O_2^- . При наличии в клетке соответствующих катализаторов происходит инициирование радикалов, сопровождающееся реализацией цепного вырожденного процесса окисления липидов и разрушением липидных мембран.

Среди ферментов, регулирующих внутриклеточное содержание O_2^- , важное место занимает супероксиддисмутаза, катализирующая диспропорционирование O_2^- . Обычно это Mn-, Cu-содержащие белки (EM^{2+}):



Центральное место в "производстве" доноров Н в форме НАДН в клетке занимает цикл Кребса, осуществляющий заключительный этап окисления органических веществ до CO_2 и H_2O (см. § 9.1).

ЛИТЕРАТУРА

- Арчаков А.И. Микросомальное окисление. — М.: Наука, 1975. — 326 с.
- Лукьянов Л.Д., Балмуханова Б.С., Уголев А.Т. Кислородзависимые процессы в клетке и ее функциональное состояние. — М.: Наука, 1982. — 302 с.
- Метелица Д.И. Моделирование окислительно-восстановительных ферментов. — Минск: Наука и техника, 1984. — 293 с.
- Методы и достижения бионеорганической химии/Под ред. К. Мак Олифф. — М.: Мир, 1978. — 416 с.
- Пикаев А.К., Кабакчи С.А. Реакционная способность первичных продуктов радиолиза воды. Справочник. — М.: Энергоиздат, 1982. — 200 с.
- Структура и связь. — М.: Мир, 1969. — 360 с.
- Сычев А.Я. Окислительно-восстановительный катализ комплексами металлов. — Кишинев: Штиинца, 1976. — 191 с.
- Сычев А.Я., Исак В.Г. Координационные соединения марганца в катализе. — Кишинев: Штиинца, 1990. — 321 с.
- Сычев А.Я., Исак В.Г. Гомогенный катализ соединениями железа. — Кишинев: Штиинца, 1988. — 216 с.

ТОКСИЧЕСКОЕ ДЕЙСТВИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

Одной из важнейших задач по охране водных объектов является проблема нормирования качества воды и нагрузки на водоем как по отдельным загрязняющим веществам (так называемым приоритетным загрязнителям), так и по их совокупности. Нынешняя концепция, основанная на использовании системы предельно допустимых концентраций, недостаточна, поскольку она ориентирована главным образом на санитарно-гигиенические требования и нацелена на охрану здоровья человека, а не на защиту "здоровья" экосистем.

Для установления экологических нормативов необходимы новые подходы к оценке токсического воздействия отдельных ЗВ и их совокупности на уровне не только отдельных особей или популяций, но и всей экосистемы. Задача эта сложная, поскольку токсические эффекты существенно зависят от таких показателей, как температура, содержание в воде кислорода, рН, качественный состав РОВ (наличие в воде лигандов, редокс-агентов, антиоксидантов и т.д.). Кроме того, попадающие в природную среду вещества, трансформируясь, могут значительно менять свои токсикологические характеристики, что также затрудняет нормирование. В свете этого для более адекватного подхода к оценке токсикологических эффектов необходимо развитие экологической токсикологии на базе изучения молекулярных механизмов воздействия различных ЗВ на физиологические процессы в клетке и в экосистеме.

Микроорганизмы эволюционируют, поддерживая низкие внутриклеточные концентрации токсических веществ. Адаптация к токсическим веществам происходит двумя путями. Первый путь, обеспечивающий устойчивость к токсинам, по-видимому, носит наследственный характер и ведет свое начало от организмов, которые появились на Земле в экстремальных природных условиях. Встречаются же популяции бактерий и водорослей, устойчивых к высоким концентрациям ионов металлов, обитающих при низких значениях рН и при высоких температурах. Горячие источники, вулканические озера и глубокие кратеры на дне морей обеспечивают такие экстремальные условия, которые были характерны для Земли миллиарды лет назад. Другой

путь связан с созданием биохимических механизмов, обеспечивающих устойчивость к токсическим факторам. Так, у некоторых бактерий устойчивость развивалась в результате синтеза молекул экстрахромосомной ДНК (плазмидов). Синтезируемые некоторыми организмами внутриклеточные полимеры связывают и удаляют из клетки ионы металлов (Cd, Cu, Ni, Co). Ферментативное окисление или восстановление токсичных загрязняющих веществ, попадающих внутрь клетки, может переводить их в менее токсичные формы и т.д.

Исследование биохимических основ токсичности и устойчивости животных организмов к действию загрязняющих веществ очень важно для адекватной оценки возможных экологических последствий тех или иных антропогенных воздействий. Для этого необходимо изучение принципов транспорта и превращения ЗВ в живых клетках, чего нельзя понять без знания основных процессов жизнедеятельности.

§ 9.1. ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ О СТРУКТУРЕ И ФУНКЦИИ КЛЕТКИ

Говоря о токсичности водной среды, необходимо различать несколько аспектов: токсичность в отношении человека и теплокровных животных, отдельных видов растений и насекомых (гербициды, инсектициды), низших представителей трофической цепи (бактерий, микроводорослей) и токсинов в отношении экосистемы в целом. Иначе говоря, токсичность тех или иных факторов окружающей среды должна рассматриваться на уровне организмов, популяций и экосистем.

В любом случае необходимо знать как бы элементарные механизмы токсических эффектов. При этом не обойтись без изучения воздействия различных токсикантов и физических факторов на внутриклеточные процессы и на межклеточную информационную систему.

Клетка — основная единица живого объекта, очаг жизни. Она отделена от внешней среды плазматической мембраной, ограничивающей и регулирующей диффузию ионов и молекул из внешней среды во внутреннюю и обратно. Мембраны не только отделяют клетку от внешней среды, но и создают архитектуру клетки. В некоторых случаях мембраны составляют до 80% общей массы сухих компонентов клетки. Увидеть клеточные мембраны в разрезе возможно лишь с помощью электронного микроскопа.

Функции плазматической мембраны — регулирование переноса веществ в клетку и из нее, обеспечение взаимодействия с соседями, проведение электрических сигналов в нервных и мышечных волокнах. Плазматическая мембрана клетки неоднородна. Одни фрагменты

имеют гладкую поверхность, другие образуют характерные выпячивания и складки.

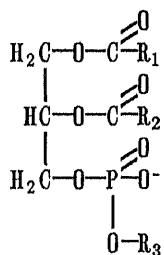
Непосредственно к плазматической мембране примыкают структуры, составляющие скелет клетки (цитоскелет). Эти структуры образованы двумя типами элементов: тонкими нитями из актиноподобного белка (актин — основной белок тонких мышечных волокон), пронизывающими всю цитоплазму, и микротрубочками диаметром около 25 Å, образуемыми белком турбулином. Основная функция цитоскелета — опорная, поддержание жесткой конструкции. В то же время "трубочки" могут участвовать и в переносе веществ.

Действие любого токсиканта на внутриклеточные процессы так или иначе связано с проникновением его внутрь клетки. В основе биохимии окружающей среды лежит понимание процессов, определяющих транспорт элементов через клеточные мембраны. Физические и химические параметры, такие, как pH, температура, окислительно-восстановительные условия и природа загрязняющего вещества, сильно влияют на механизм транспорта и токсичность загрязнителя. Кроме того, клетки, являясь сложной химико-биологической системой открытого типа, обмениваются с внешней средой веществами, участвующими в поддержании процессов жизнедеятельности, и информационными экстраметаболитами. Итак, первым барьером на пути токсиканта выступает плазматическая мембрана.

Способность клетки к обмену веществами с окружающей средой приводит к возникновению разности их концентраций во внутри- и внеклеточном пространстве. Разность концентраций может поддерживаться лишь при условии, что мембрана обладает различной проницаемостью для разных веществ.

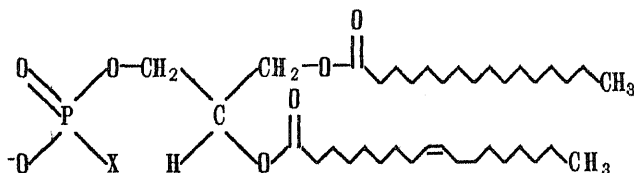
В состав мембраны входят в основном фосфолипиды и белки. Соотношения этих компонентов изменяются от 2,5:1 до 1:2,5 в зависимости от функции мембраны.

Фосфолипиды представляют собой эфиры трехатомного спирта — глицерина и жирных кислот с длинными углеводородными радикалами:



Ацильные остатки жирных кислот могут сильно отличаться по длине цепи, ее разветвленности и по числу двойных связей.

Жирнокислотные остатки липидных молекул мембран клеток животных представляют собой неразветвленные цепи с четным числом атомов углерода (14–24). Структура наиболее распространенных мембранных фосфолипидов может быть представлена формулой



Фосфолипиды плохо растворяются и в воде, и в неполярной фазе, поскольку имеют в своем составе полярную (голова) и гидрофобную (хвост) группы.

Молекулы таких соединений образуют истинные растворы, находясь в мономерном состоянии, лишь при чрезвычайно низких концентрациях. В водном окружении они располагаются так, чтобы гидрофобные неполярные остатки были изолированы от контакта с водой. В силу этой молекулярной особенности фосфолипиды располагаются на поверхности раздела вода — неполярная фаза либо образуют двойной слой или глобулы, мицеллы (рис. 43).

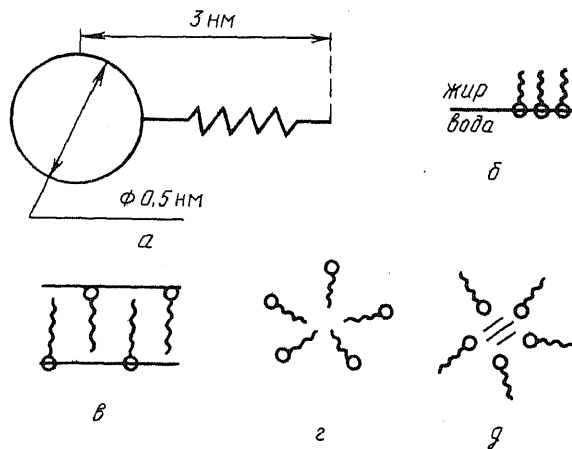


Рис. 43. Схематическое изображение молекул фосфолипидов (а) и их расположение на границе раздела жир-вода (б), в бислойной мембране (в), при образовании неполярной (г) и полярной (д) мицелл

Строение липидных агрегатов зависит от многих факторов: химической природы фосфолипида, его концентрации, степени гидрофильности среды, температуры, наличия или отсутствия в среде поверхностно-активных веществ и др. Устойчивые бислойные структуры образуются обычно при повышении объемной доли липидов до 50%.

Все фосфолипиды обладают сходными свойствами. Они способны образовывать комплексы с холестерином и полярными группами других молекул, таких, как белки.

Холестерин — вещество стероидной природы — обязательный компонент плазматических мембран клеток животных, где он присутствует и в свободном состоянии, и в виде эфиров с жирными кислотами. Холестерин влияет на расположение фосфолипидов в мембране, а его наличие в большом количестве в некоторых мембранах имеет физиологическое значение.

При смешении фосфолипидов с холестерином образуется бимолекулярный липидный слой толщиной 4–10 нм. При этом холестерин, являющийся слабополярным липидом (имеет одну полярную группу — OH), легко "протыкает" мембрану.

Белки адсорбируются на поверхности мембраны, образуя липопротеиновый слой, легко проницаемый для гидрофобных веществ и малопроницаемый для ионов и полярных молекул. В зависимости от того, требует ли перенос вещества через мембрану затраты дополнительной энергии, эти процессы могут быть разделены на пассивные (при наличии градиента концентрации или электрохимического потенциала) и активные (требующие затраты энергии).

Жирорастворимые нейтральные молекулы проходят через мембрану путем простой диффузии и через липидные мембраны в направлении градиента концентрации

$$W_P = \frac{KS\Delta c}{d},$$

где S — площадь поверхности мембраны, через которую осуществляется транспорт вещества P ; Δc — градиент концентрации, d — толщина мембраны; K — коэффициент диффузии, зависящий от коэффициента распределения вода — неполярная фаза (растворимости P в липиде), молекулярной массы вещества P , его пространственной структуры.

В случае гидрофильных молекул малых размеров ($r < 4 \text{ \AA}$) — H_2O , H_2O_2 , метанол, мочевины и др. — возможна фильтрация через мелкие поры (каналы) в мембране. Эти каналы появляются и исчезают в силу динамического характера липопротеинового слоя.

Для отдельных клеток обмен с внешней средой может осуществ-

ляться также путем молекулярного пиноцитоза и экзоцитоза — образование вакуоли или микрокапли внеклеточной жидкости.

Этот статистический динамический процесс, обусловленный отсутствием жесткого каркаса мембраны, служит важным механизмом транспорта макромолекулярных веществ внутрь клетки и выделения их во внешнюю среду.

Аналогичный процесс переноса твердых частиц через мембрану называют фагоцитозом.

Специфический (селективный) характер имеет широко используемый в природе так называемый активный транспорт, когда вещество Р переносится через мембрану с помощью специальных ферментов-переносчиков (трансфераз) против градиента концентрации или электрохимического потенциала. Этот процесс требует затраты энергии в виде АТФ. Благодаря активному транспорту в клетке концентрируются вещества, находящиеся во внешней среде в низких концентрациях. Он поддерживает и контролирует оптимальный состав внутриклеточной среды.

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

Итак, вещество Р по одному из перечисленных каналов проникло внутрь клетки. Здесь происходит его межфазовое распределение в соответствии с коэффициентом распределения вода — неполярная фаза (см. § 7.2). Полярные соединения будут сосредоточены в основном в цитоплазме, неполярные — в липидных внутриклеточных мембранах.

Вещества, обладающие комплексообразующей способностью, т.е. содержащие донорные или акцепторные группы (орбитали), будут образовывать донорно-акцепторные и комплексные соединения. Внутриклеточным комплексообразователем в плазме является белок альбумин, точнее его N-концевая аминокислота — аспарагин. Обычно эта кислота занята эндогенными субстратами, например жирными кислотами. Связывание субстратов с альбумином происходит конкурентно.

Кроме альбумина высокой комплексообразующей способностью обладают нуклеиновые кислоты. Комплексообразование с ними может угнетать зависящий от ДНК синтез РНК.

Некоторые вещества обладают лигандными свойствами и могут конкурентно с эндогенными субстратами образовывать комплексные

соединения с ионами металлов в активных центрах металлоферментов. С другой стороны, ионы тяжелых металлов могут образовывать координационные соединения с клеточными лигандами, в качестве которых выступают главным образом белки.

Говоря о клетке, необходимо иметь в виду ее пространственную неоднородность. Схематическое изображение "внутренности" клетки представлено на рис. 44.

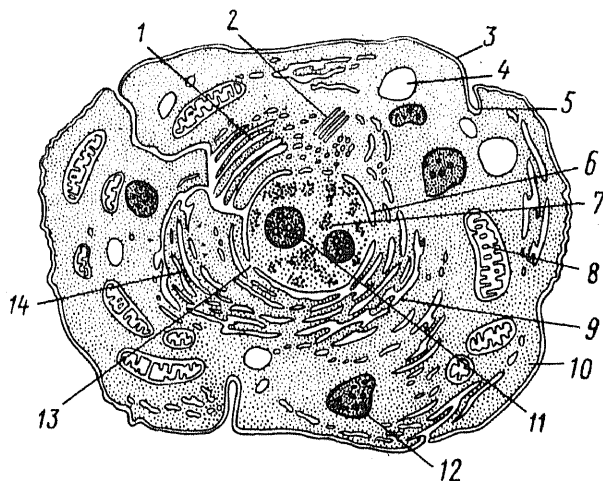


Рис. 44. Основные органеллы клетки:

1 — комплекс Гольджи; 2 — микросома; 3 — плазматическая мембрана; 4 — вакуоль; 5 — пиноцитарный пузырьк; 6 — ядерная мембрана; 7 — ядро; 8 — митохондрии; 9 — эндоплазматический ретикулум; 10 — цитоплазма; 11 — ядрышко; 12 — лизосома; 13 — поры в ядерной мембране; 14 — рибосомы

Внутриклеточные частицы, находящиеся в цитоплазме, называют органеллами. Они отличаются друг от друга структурой и функциональным назначением. В цитоплазме расположено клеточное ядро, не всегда выделенное морфологически. Например, у самых простых клеток — бактерий и сине-зеленых водорослей — нет явно выраженного ядра, но в цитоплазме содержатся скопления веществ, характерные для ядер клетки более сложных организмов. Ядро служит местом хранения и воспроизведения большей части наследственного материала клетки и представляет собой частицу, ограниченную двойной мембраной. Ядерная мембрана имеет множество каналов — крупных пор (50 нм), через которые в цитоплазму могут проходить самые различные вещества, но задерживается хромосомный материал клетки.

Во всех клетках, за исключением эритроцитов и бактерий, цито-

плазма представляет собой не однородную массу, а сложную систему мембран, образуемых так называемым эндоплазматическим ретикуломом. Он состоит из обширной сети трубочек, пузырьков и цистерн, крайне разнообразных с морфологической точки зрения. Система эндоплазматического ретикулула очень лабильна в структурном и функциональном отношении. Степень ее развития изменяется не только в клетках разного типа, но и на разных стадиях развития или физиологического состояния.

На мембранах эндоплазматического (шероховатого) ретикулула, как и на мембране ядра, со стороны цитоплазмы прикреплены рибосомы, представляющие собой "гранулы" РНК, в которых идет синтез белка (ферментов). Часть рибосом свободно плавает в основном веществе цитоплазмы. Синтезированный белок проходит через мембрану эндоплазматического ретикулула и по трубочкам переносится в определенные места клетки.

Гладкие мембраны эндоплазматического ретикулула (комплекс Гольджи) образуют субклеточные частицы особого типа — лизосомы. Лизосомы представляют собой пузырьки, окруженные одиночной мембраной и содержащие гидролитические ферменты для расщепления практически любого компонента клетки. Мембрана этих органелл несет большую функциональную нагрузку — при ее повреждении содержимое лизосом прорывается в клетку и полностью растворяет ее. В состав эндоплазматического ретикулула входят также микросомы, представляющие "очистные сооружения" клетки.

Во всех клетках аэробных организмов содержатся митохондрии — своего рода "энергетические станции". В них протекают основные метаболические процессы образования и накопления энергии, необходимой для функционирования клетки. В зависимости от типа клетки в ней может находиться от нескольких десятков до нескольких тысяч митохондриальных частиц.

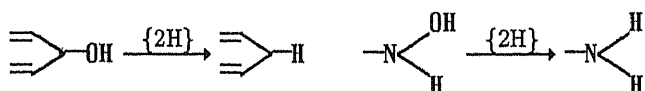
Митохондрии образованы двумя мембранами: внешней гладкой и внутренней, образующей многочисленные складки, которые проникают глубоко внутрь органеллы. Вещества с небольшой молекулярной массой легко проникают через наружную мембрану митохондрий. Проникновение веществ во внутримитохондриальное пространство, а также выход из него строго контролируются системами внутренней мембраны.

Митохондрии представляют собой структурный комплекс ферментов цикла трикарбоновых кислот (цикл Кребса). Это место образования АТФ. Энергия для окислительного фосфорилирования АДФ берется в результате постепенного окисления субстратов — доноров H в дыхательной цепи: сахаров, липидов, аминокислот. Ферменты, обес-

печивающие перенос восстановительных эквивалентов, являются частью внутренней мембраны митохондрий.

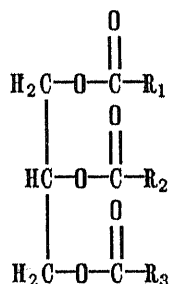
Кроме того, в клетке имеются пероксисомы, в которых осуществляются процессы пероксидазного окисления эндогенных субстратов, и липосомы — центры синтеза липидов мембран.

В растворимой фракции клеток (цитозоле) находятся многие оксидазы (алкогольоксидаза, альдегидоксидаза, ксантинооксидаза), некоторые дегидрогеназы (алгольдегидрогеназа), а также восстановительные ферменты (редуктазы), катализирующие восстановление соединений с двойной связью, дисульфидов, сульфоксидов $((\text{CH}_3)_2\text{SO} \xrightarrow{\{2\text{H}\}} (\text{CH}_3)_2\text{S})$, N-оксидов $((\text{CH}_3)_3\text{NO} \xrightarrow{\{2\text{H}\}} (\text{CH}_3)_3\text{N})$, а также дегидроксилирование ароматических соединений и гидроксиламинов:



Рассмотрим схему обмена веществ в клетке. В качестве "пищи" (органического топлива) клетка использует жиры, углеводы и белки.

Наиболее энергоемкими хранителями энергетических запасов являются жиры (у животных) и масла (у растений). Это сложные эфиры длинноцепочечных карбоновых кислот и 1,2,3-триоксипропана (глицерина) — так называемые триглицериды (ТГ):

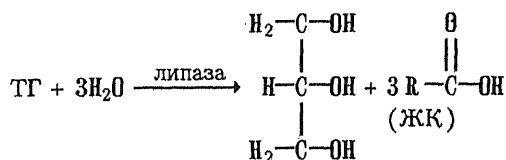


где R_1 , R_2 , R_3 содержат от 3 до 21 атома С, в том числе и одну или несколько ненасыщенных связей в *cis*-конфигурации.

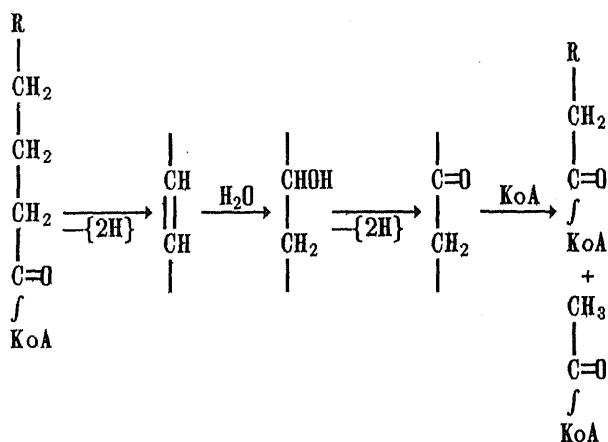
В результате гидролиза триглицеридов в воде образуются глицерин и карбоновые кислоты жирного ряда с четным числом атомов С — от 12 до 22.

Растительные масла содержат преимущественно ненасыщенные, легкоокисляемые жирные кислоты, животные жиры — насыщенные жирные кислоты (ЖК).

Гидролиз ТГ осуществляется с помощью ферментов липаз:

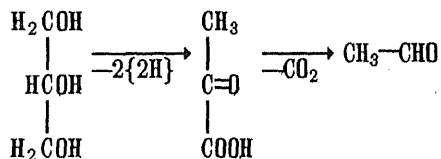


Образующиеся при этом ЖК дегидрируются, гидратируются и расщепляются, происходит их так называемое β -окисление, в осуществлении которого активное участие принимает кофермент А (КоА):



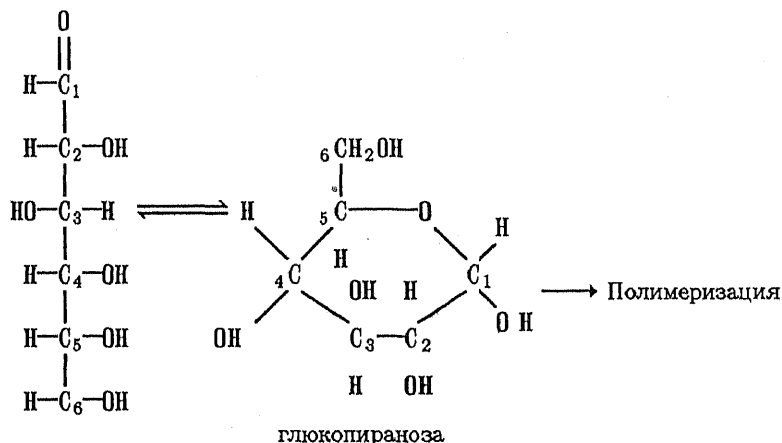
Процесс расщепления ЖК продолжается с накоплением ацетил-КоА.

Глицерин дегидрируется, изомеризуется и декарбоксилируется с образованием уксусного альдегида:

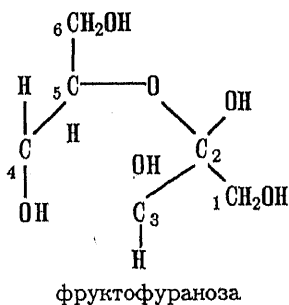


Углеводы (общая формула $\text{C}_x(\text{H}_2\text{O})_y$) легко отдают запасенную в них энергию на оперативные нужды клетки. Это полимеры глюкозы (крахмал, гликоген, целлюлоза), различающиеся по способу полимеризации α -, β -форм глюкозы. Гликоген формирует энергетический

резерв клетки, целлюлоза является строительным материалом растений. Древесина на 50% состоит из целлюлозы, а хлопок — почти на 100%. Ферменты, катализирующие гидролиз гликогена, целлюлозу не расщепляют. В результате гидролиза крахмала и гликогена образуется глюкоза, находящаяся в растворе в линейной либо циклической форме. Циклическая форма (гликопираноза) полимеризуется за счет образования молекул воды при комбинации OH-групп при C₁ и C₄:



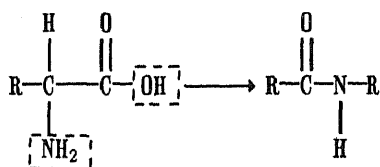
Глюкоза стереоспецифична, так что изменение взаимного расположения атомов Н и ОН приводит к образованию новых сахаров с различными свойствами. Наряду с шестичленным циклом, образующимся при взаимодействии альдегидной группы C₁ с гидроксильной группой C₅, глюкоза может образовывать 5-членный цикл — фуранозу (фруктозу):



Крахмал (полимер глюкозы в α-форме, в которой OH-группы при C₁ и C₂ расположены по одну и ту же сторону от плоскости кольца)

запасается растениями в семенах и клубнях, а также в пшенице и кукурузе. Гликоген — крахмалоподобное вещество, синтезируемое в клетке. Он накапливается в мышцах и печени, поддерживает концентрацию глюкозы в крови. Молекулярная масса гликогена достигает 5 млн. Целлюлоза состоит из неразветвленных цепей, построенных из остатков глюкозы в β -форме (ОН-1 и ОН-2 находятся по разные стороны плоскости пиранозы). Молекулярная масса полимеров целлюлозы достигает 500 000.

Белки представляют собой линейные полимеры аминокислот (амидная связь):



Белки гидролизуются с образованием аминокислот, которые затем дезаминируются в результате оксидазных реакций.

В конечном итоге глицерин, глюкоза и аминокислоты превращаются в пировиноградную кислоту, которая декарбоксилируется с преобразованием, как и при β -окислении жирных кислот, в ацетил-КоА.

Ацетил-КоА служит исходным субстратом цикла трикарбоновых кислот (цикл Кребса); кроме того, ацетил-КоА служит для синтеза новых органических веществ.

Общая схема метаболизма органических веществ в клетке представлена на рис. 45.

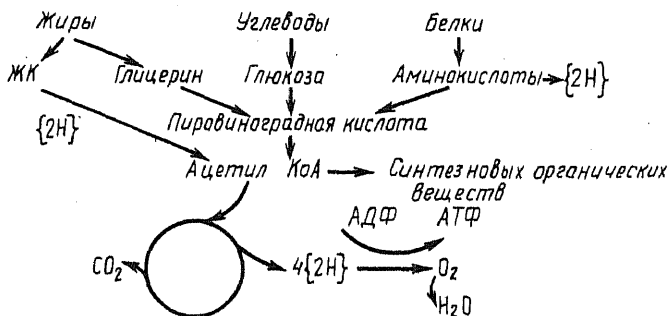


Рис. 45. Схема внутриклеточного обмена веществ

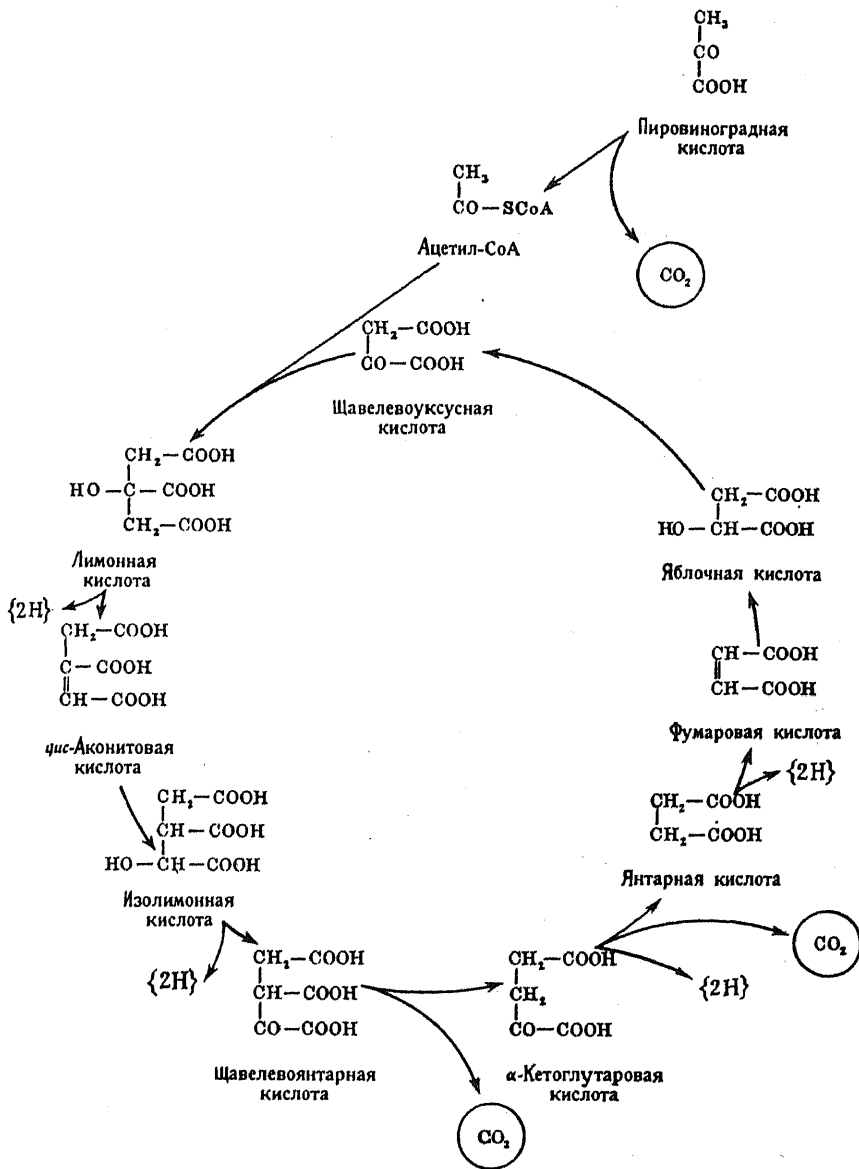
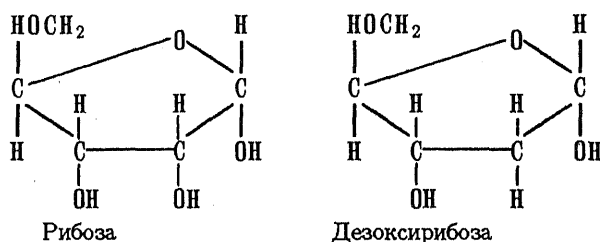


Рис. 46. Схема трансформации карбоновых кислот в цикле Кребса

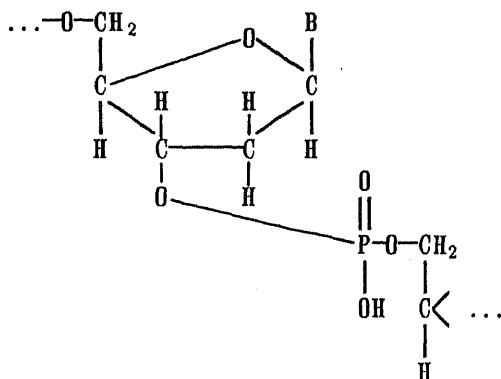
Цикл Кребса включает синтез из щавелевой кислоты и ацетил-КоА лимонной кислоты и последующее превращение лимонной кислоты до щавелевой с высвобождением восстановительных эквивалентов и CO_2 (рис. 46).

Из природных биополимеров особое значение имеют нуклеиновые кислоты, ДНК и РНК. Молекулярная масса ДНК лежит обычно в диапазоне 6—10 млн., но может достигать и 10^{10} — 10^{11} . Если спираль ДНК растянуть в длину, она вытянется на несколько сантиметров. У РНК молекулярная масса меньше — 20—40 тыс.

Мономерное звено у этих полимеров — нуклеотид, содержащий остаток фосфорной кислоты, остаток сахара в фуранозной форме (5-членное кольцо) и остаток N-органического соединения с циклической структурой. Остаток сахара в РНК — рибоза, в ДНК — дезоксирибоза:



Полимеризация остатков рибозы происходит по типу конденсации аминокислот, но с образованием сложозфирной фосфатной связи (молекула H_2O отщепляется при комбинации OH -группы сахара и OH -группы фосфата):



(B — остаток N-основания: аденин, гуанин, цитозин, тимин)

Фактически образование биополимеров осуществляется за счет процессов конденсации с выделением H_2O . С этим обстоятельством связана относительная легкость гидролиза большинства биополимеров под действием протолитических ферментов.

§ 9.2. ВИДЫ ТОКСИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

В общем виде воздействие загрязняющих веществ на живой организм подразделяется на три типа: цитотоксическое, тератогенное и генетическое.

В основе цитотоксического воздействия лежит изменение проницаемости клеточных мембран, нарушение функциональных свойств ферментативных систем клеток. Тератогенное воздействие связано с нарушением действия генов без влияния на наследственные структуры клетки и организма. В основе же генетического воздействия лежит изменение темпа мутагенеза организма. Это особенно существенно на уровне популяций видов, осуществляющих первичную продукцию (низших водорослей).

Действие химических мутагенов (этиленimina, нитрозометилмочевина) сходно с действием радиоактивного излучения. В обоих случаях воздействию подвержен наиболее радиочувствительный компонент клетки — ядро, в частности хромосомы. В водных экосистемах по чувствительности к острому облучению и его химическим аналогам на первом месте стоят рыбы, затем ракообразные и моллюски, за ними водоросли и бактерии. В клетке имеются механизмы репарации возникающих первичных повреждений хромосом, но если за время клеточного цикла деления (≈ 1 ч) в объеме хромосом образуется более 20 радикалов, вновь образующиеся клетки будут поражены хромосомными перестройками.

Наибольшую опасность для человека представляет попадание радионуклидов внутрь организма. Одним из наиболее распространенных радиоактивных загрязнителей является криптон-85, образующийся при использовании ядерного топлива на АЭС. Этот газообразный радионуклид инертен, оказывает воздействие на кожу и легкие людей, но в организме не накапливается. Гораздо большую опасность представляет другой распространенный в зоне радиоактивного загрязнения радионуклид — стронций-90. Он способен замещать Ca^{2+} и накапливаться в костных тканях. Распад ^{90}Sr в организме человека вызывает раковые заболевания и лейкемию.

Раковые заболевания провоцируются многими химическими загрязнителями окружающей среды. К ним относятся:

- полициклические углеводороды, образующие донорно-акцепторные комплексы с пуриновыми основаниями ДНК и РНК;
- алкилнитрозоамины, алкилирующие белки;
- ароматические амины (косвенно), образующие канцерогенно-активные продукты трансформации (гидроксиламины, аминобензолы);
- аминокзосоединения (косвенно), образующие N-окси- или N-оксиметилловые производные, которые взаимодействуют с метиониновыми остатками белков.

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

1. Физическое нарушение пространственно-временной, структурно-функциональной упорядоченности ферментных систем, связанных с переносом электронов (заряда) и атомов на большие расстояния. Например, нарушение упорядоченности в цепи транспорта электрона в цитохром с-оксидазе будет препятствовать образованию АТФ.

2. Конкурентное вовлечение загрязняющего вещества в метаболические процессы (веществ — аналогов эндогенных субстратов), не приводящие к необходимым продуктам. Такого рода подмена приводит к обрыву метаболической цепи.

3. Химическое взаимодействие реакционноспособных загрязняющих веществ с жизненно важными компонентами клеточных систем. Например, алкилирование или арилирование белков и нуклеиновых кислот может вызывать аллергию и канцерогенез.

Одним из наиболее типичных следствий "физических" воздействий является структурное искажение мембраны, нарушающее синхронизацию ферментных систем. Происходит такое искажение в результате сорбции липидами мембран химически инертных веществ, таких, как хлорорганические соединения типа ДДТ, ГХЦГ. Обладая высоким коэффициентом межфазового распределения в системе жир — вода (до 10^5), эти вещества могут накапливаться в мембранах в настолько высоких концентрациях, что происходит изменение геометрической структуры мембраны. Так, овальные в норме эритроциты при контакте с такими соединениями в растворе становятся как "ежики" — с множеством складок и выступов.

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

токсикацию организма. Это одна из причин возможных отрицательных для здоровья последствий от быстрого похудения.

Во внутриклеточных мембранах сосредоточены ферменты микросомального окисления, ферменты дыхательной цепи, в частности осуществляющие транспорт восстановительных эквивалентов цикла Кребса к терминальному окислителю — цитохром *c*-оксидазе, локализованной в митохондриальной мембране. При функционировании этого фермента для сопряжения переноса электронов с фосфорилированием АДФ и действия "протонного насоса", необходимого для восстановления O_2 до воды, требуется высокая степень структурной организации митохондриальных ферментов.

Любые внешние воздействия на организм, меняющие функциональное состояние мембран, оказывают влияние и на состояние дыхательной цепи, а тем самым и на метаболизм всей клетки.

С другой стороны, скорость дыхания есть функция редокс-состояния цитохрома *c* и связана с внутриклеточным распределением окислительно-восстановительных эквивалентов (см. § 6.4).

§ 9.3. БИОТЕСТИРОВАНИЕ В ОЦЕНКЕ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ВОДНОЙ СРЕДЫ

Для оценки и контроля токсических веществ в объектах водной среды могут быть использованы два метода: комплексный и дифференциальный.

Дифференциальный контроль токсических веществ включает использование критериев ПДК для ограничения концентраций конкретных токсикантов.

Комплексный метод опирается на использование биотестирования. Такие методы применяют для анализа водных экосистем и в последние годы начинают разрабатываться и для почвенных. Наиболее часто методы биотестирования с использованием стандартных тест-организмов применяют для оценки токсичности сточных вод. Токсичность стока количественно выражается через летальную концентрацию ЛК-50 (или степень разбавления сточной воды), при которой гибнет 50% особей тест-организмов. Измерение степени токсичности как параметра сточной воды может быть использовано для лимитирования сброса.

Наряду с таким показателем, как БПК, параметр токсичности не отражает содержания в воде отдельных токсических компонентов водной среды, а служит интегральной характеристикой стока, мерой биологического воздействия без установления причин, вызывающих это воздействие. Тем самым параметр токсичности стока является

интегральным параметром для оценки возможного неблагоприятного воздействия при сбросе в водоем сточных вод сложного состава.

Различают два типа токсичности: острую и хроническую. Отношение концентраций, вызывающих острую и хроническую токсичность, варьирует в диапазоне 10—100 в случае консервативных загрязняющих веществ. В случае сточных вод это отношение принимают равным 10.

При использовании биотестов необходимо иметь в виду, что разные виды проявляют разную чувствительность к токсикантам. Зачастую между видами, подвергающимися воздействию одного и того же токсиканта, наблюдается значительная разница по величине эффекта. Диапазон различий сильно зависит от природы токсиканта. Поэтому, учитывая ограниченный набор тест-организмов, необходимо использовать правило: если в отношении какого-либо тест-организма анализируемая проба (или вещество) токсична, то проба определенно токсичная, если же токсичность не обнаружена, то она потенциально может оказаться токсичной.

При изучении токсичности какого-либо вещества в лабораторных условиях необходимо соблюдать осторожность при применении результатов к природным объектам. Особенно это касается ионов тяжелых металлов. Все ионы металлов могут быть условно поделены на две

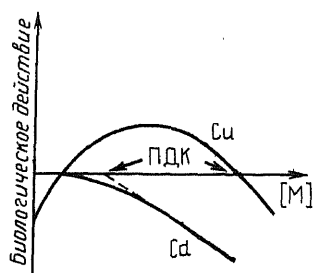


Рис. 47. Схема токсического действия ионов металлов: микроэлемента (Cu^{2+}) и токсиканта (Cd^{2+}). (Биологическое действие может быть либо положительным, либо отрицательным.)

группы: участвующие (Cu , Zn , Co , Mn , Fe и др.) и не участвующие (Hg , Sn , Pb , Ni , Al , Cd , Sr и др.) в клеточном метаболизме. Принципиальное различие между этими металлами заключается в том, что микроэлементы типа Cu необходимы для процессов жизнедеятельности, тогда как другие являются токсикантами (рис. 47).

Микроэлементы могут быть токсичными при высоких концентрациях. Но среда может быть токсичной и в случае дефицита данного микроэлемента. Например, в случае дефицита меди в почвенной экосистеме у растений синтезируются апоферменты, не содержащие медь в активном центре. Если после этого добавить медь в систему, то войти в апофермент она уже не может, т.е. растение развивается с внутренним дефектом, который проявляется на поздних стадиях его развития.

Существенно, что биологически доступна и необходима для процессов жизнедеятельности растений и водных организмов главным образом акваформа металла. В силу этого обстоятельства в зависимости от

310

редокс-состояния среды и присутствия в воде лигандов действующая концентрация микроэлемента может быть низка даже при большом валовом его содержании в среде.

Немаловажное значение для токсикологической оценки загрязняющих веществ имеет их трансформация в природной среде. Трансформация токсических веществ может приводить к менее токсичным веществам. В этом случае лабораторная оценка токсичности исходного вещества при длительности эксперимента большей, чем время жизни токсиканта в окружающей среде, даст завышенное значение.

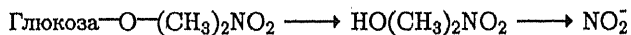
Возможна и обратная ситуация, когда в результате трансформации малотоксичное соединение становится более токсичным. Типичный пример — метафос, широко используемый в сельском хозяйстве как инсектицид. Метафос сравнительно быстро разрушается в окружающей среде, однако продукт его разложения, устойчивый в окружающей среде, — тиофенол — проявляет гораздо большую токсичность уже не в отношении насекомых, а личинок рыб. Соответственно, поступающая с полей в водоем в виде продуктов трансформации, метафос подорывает воспроизводство рыбных ресурсов.

Другой аспект вторичных эффектов токсичности водной среды связан с последствиями эвтрофирования водоема при загрязнении его биогенными веществами. В результате вторичного биологического загрязнения водоема появляются не известные ранее факторы токсичности, о которых упоминалось в гл. 6. Речь идет о возникновении дефицита по кислороду и о токсинах сине-зеленых водорослей.

Межвидовая борьба в растительном мире основана на выделении во внешнюю среду биологически активных веществ. Растительные токсины бывают нескольких видов.

1) Азотсодержащие, как правило, небелковые аминокислоты, являясь антиметаболитами, "обманывают" потребителя, что приводит к нарушению функции белка: растение или животное погибает. Известно 300 таких кислот у растений.

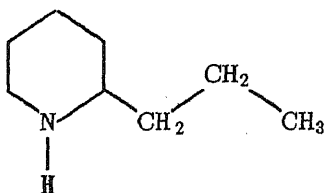
К этой же группе токсинов относятся гликозиды нитросоединений, которые распадаются в среде в результате гидролиза на конечные продукты:



В этом случае токсичен метаболический токсин NO_2^- . Особенно распространена токсикация нитрит-ионом природной водной среды там, где почва загрязнена азотсодержащими удобрениями.

Известны цианогенные гликозиды, которые при гидролизе распадаются с образованием HCN . Высокой токсичностью обладают также гликозиды горчичного масла (гликозинолаты).

Наиболее известный класс азотсодержащих природных токсинов — алкалоиды. Так, философа Сократа греки отравили экстрактом из листьев болиголова. Сейчас расшифрована структура 5500 алкалоидов. Они встречаются у 20% семейств высших растений и среди альготоксинов. Структура их очень различна. Простейший — конинин (из листьев болиголова), представляющий собой моноциклический пиперидин:



2) Безазотистые токсины — стероидные соединения, терпены. Например, $\text{CH}_2\text{FCO}_2\text{H}$ (монофторуксусная кислота) внедряется в цикл Кребса (см. рис. 46) вместо ацетата и метаболизируется до фторлимонной кислоты — на этом дыхательный процесс прекращается, наступает смерть от удушья.

В природных водах наряду с альготоксинами существенное значение имеет выделение некоторыми видами водорослей веществ восстановительной природы, формирующих токсическое состояние водной среды (см. § 6.4).

ЛИТЕРАТУРА

Безбородов А.М. Микробные метаболиты — ингибиторы ферментов. — М.: Наука, 1986. — 95 с.

Владимиров Ю.А., Арчаков А.И. Перекисное окисление липидов в биологических мембранах. — М.: Наука, 1972. — 252 с.

Биотестирование природных и сточных вод. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1981. — 108 с.

Блажей А., Шутый Л. Фенольные соединения растительного происхождения. — М.: Мир, 1977. — 215 с.

Брагинский Л.П. Пестициды и жизнь водоемов. — Киев: Наукова думка, 1972. — 226 с.

Брагинский Л.П., Комаровский Ф.Я., Мережко А.И. Персистентные пестициды в экологии пресных вод. — Киев: Наукова думка, 1979. — 141 с.

Брагинский Л.П., Величко И.М., Щербань Э.П. Пресноводный планктон в токсической среде. — Киев: Наукова думка, 1987. — 179 с.

Гигиена окружающей среды/Под ред. Г.И. Сидоренко — М.: Медицина, 1985. — 303 с.

Горшков С.Н., Самоцкий И.В., Тиунов Л.А. Общие механизмы токсического действия. — М.: Медицина, 1986. — 279 с.

Гродзинский А.М., Головкин Э.А., Горобец С.А. и др. Экспериментальная аллелопатия. — Киев: Наукова думка, 1987. — 236 с.

Езепчук Ю.В. Биомолекулярные основы патогенности бактерий. — М.: Наука, 1977. — 215 с.

Запрометов М.Н. Основы биохимии фенольных соединений. — М.: Высшая школа, 1974. — 214 с.

Токсины синезеленых водорослей и организм животного/Кирпенко Ю.А., Сиренко Л.А., Орловский В.М. и др. — Киев: Наукова думка, 1977. — 250 с.

Лукьяненко В.И. Общая ихтиотоксикология. — М.: Легкая и пищевая промышленность, 1983. — 320 с.

Мегелев В.В., Канаев А.И., Дзасохова Н.Г. Водная токсикология. — М.: Колос, 1971. — 247 с.

Остроумов С.А. Введение в биохимическую экологию. — М.: Изд-во МГУ, 1986. — 176 с.

Реакция гидробионтов на загрязнение/Под ред. Н.С. Строганова. — М.: Наука, 1983. — 247 с.

Силкин В.А., Хайлов К.М. Биоэкологические механизмы управления в аквакультуре. — Д.: Наука, 1988. — 230 с.

Строганов Н.С. Токсическое загрязнение водоемов и деградация водных экосистем/Итоги науки и техники. Общая экология, биогеоценология, гидро-биология. — М.: ВИНТИ, 1976, т. 3, с. 5—47.

Тарусов В.Н. Основы биологического действия радиоактивных излучений. М.: Наука, 1954. — 130 с.

Филленко О.Ф. Водная токсикология. — Черногоровка, 1988. — 156 с.

ХИМИКО-БИОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В СТОЧНЫХ ВОДАХ

На фоне крупномасштабных антропогенных воздействий в наше время образовалось принципиальное, качественное различие между наблюдавшимися прежде естественными изменениями в окружающей среде и теми, которые происходят в природе в результате человеческой деятельности. Теперь ни человек, ни другие высокоразвитые организмы уже не успевают выработать генетические средства защиты против создаваемых промышленностью не существовавших ранее в природе и чуждых жизни веществ (ксенобиотиков).

Наибольшими "стресс-индексами", по определению проф. В.С. Каминского, обладают в первую очередь применяемые в сельском хозяйстве пестициды, а также тяжелые металлы. Различные гальванические производства отличаются поистине "ураганными" выбросами ртути, кадмия, цинка, меди и хрома.

Относительно часто встречающиеся в промышленных сточных водах органические ЗВ (такие, как крезол, метакриловая кислота, трикрезилфосфат, трибутилфталат и др.) подвергаются лишь частичной (примерно на 40%) биологической минерализации, т.е. разрушению до CO_2 , воды и простейших неорганических соединений. Более 60 веществ, концентрация которых нормируется в водных системах, биологическому разложению вообще противостоят.

В этих условиях неотложной задачей является поддержание биологической полноценности природных вод, т.е., по определению проф. М.М. Телитченко, снижение содержания в них посторонних примесей до такой концентрации, при которой у водных организмов обеспечивается нормальное, отравление физиологических и биологических процессов, причем без отрицательных генетических последствий.

Одним из действенных методов защиты водных объектов от загрязнений служит очистка сточных вод перед сбросом их в водоем.

§ 10.1. ХАРАКТЕРИСТИКИ СТОЧНЫХ ВОД И ВИДЫ ИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

Особенностью природной воды в современных условиях является то, что она участвует не только в естественном, но и в антропогенном круговороте:



В антропогенном цикле вода из природного водоема используется в энергетике, промышленности, сельском хозяйстве, для питьевого водоснабжения, коммунально-бытовых нужд и т.д. В зависимости от вида водопользования она используется либо без обработки, либо с предварительной очисткой от взвешенных частиц, растворенных солей, токсических примесей и т.д. Требования к качеству вод, вовлекаемых в антропогенный круговорот, определяются запросами потребителя.

Значительная часть воды после ее использования возвращается в водоем в виде городских и промышленных сточных вод.

По определению, сточные воды — это воды, использованные на бытовые или производственные нужды и получившие при этом дополнительные примеси, изменившие их первоначальный химический состав или физические свойства, а также воды, стекающие с территорий населенных мест, промышленных предприятий и сельскохозяйственных полей в результате выпадения атмосферных осадков.

В настоящее время в водоемы Земного шара выпускается более 500 км³ сточных вод, в том числе около 200 км³ промышленных. В странах бывшего СССР сбрасывалось в водоемы около 26 км³ промышленных сточных вод, из которых около 30% — предприятиями химической промышленности.

Наибольшему антропогенному воздействию подвержены поверхностные воды суши, они же являются наиболее уязвимой сферой обитания жизни.

Несмотря на то что общие водные ресурсы Земли составляют почти 1,5 млрд. км³, распределение их по водным резервуарам и регионам крайне неравномерное (табл. 31).

Т а б л и ц а 31. Водные ресурсы Земли

Резервуар	Объем воды, тыс.км ³
Мировой океан	137 0323
Подземные воды	60 000
Ледники	24 000
Озера	280
Почвенная влага	85
Влага атмосферы	14
Реки	1,2
В с е г о:	1457703,2

Общий объем пресной воды на Земле составляет всего 120 тыс.км³, из них почти 20% — 23,6 тыс.км³ — сосредоточено в оз. Байкал.

Из приведенных данных видно, что объем воды в реках составляет всего 10⁻⁷ от общего объема воды в гидросфере. Однако именно эти воды в первую очередь используются в промышленности и сельском хозяйстве и подвержены воздействию сточных вод.

Стационарный объем различных видов природных вод не дает еще полного представления о водных ресурсах, которыми может располагать человечество. Все потребности человека в воде удовлетворяются запасами пресных вод, включая реки, озера и подземные воды, суммарный объем которых составляет всего 0,3% объема гидросферы. Кажущаяся неисчерпаемость этих вод связана с весьма интенсивным, непрерывным возобновлением пресных вод в процессе естественного круговорота. Так, объем речных вод возобновляется в среднем каждые 12 сут, или более 32 раз в течение года (табл. 32).

Т а б л и ц а 32. Балансовая оценка ресурсов пресных вод (расход воды за год)

Элементы баланса	в мире		в СССР	
	км ³	мм	км ³	мм
Атмосферные осадки	108 400	730	10 960	500
Полный речной сток	41 700	280	4 350	198
Валовое увлажнение поверхности суши	78 600	530	2 630	348
Испарение	66 700	450	6 610	302

Ежегодный водозабор из рек и подземных вод в настоящее время превышает 560 км³, из них около 140 км³ — так называемое безвоз-

вратное водопотребление. Казалось бы, резерв неиспользуемых пресных вод еще велик, беспокойство об истощении водных ресурсов преждевременно. Однако объем чистых природных вод, загрязняемых сточными водами, достигает 5500 км³. "Структура" антропогенного водопотребления представлена в табл. 33.

Т а б л и ц а 33. Расход воды на хозяйственные нужды (км³)

Вид водоснабжения	Водозабор из источников	Безвозвратный расход воды	Сброс сточных вод	Объем чистых вод, загрязненных сточными водами
Хозяйственно-питьевое	98	56	42	600
Животноводство	40	30	10	300
Промышленность	200	40	160	4000
Энергетика	225	15	210	600

Если учесть, что для хозяйственно-питьевого водоснабжения вода рек, озер и водохранилищ, в которые сбрасываются сточные воды, непригодна, то именно в загрязнении вод сточными водами кроется одна из причин истощения водных ресурсов.

Даже по усредненной оценке, реки на 40% состоят из сточных вод. Поскольку же речные ресурсы распределены в мире неравномерно, в регионах с развитыми промышленностью и сельским хозяйством речная вода успевает многократно прокрутиться через антропогенный цикл использования.

Нормальное функционирование любой хозяйственной системы немислимо без больших количеств пресной воды. Расход воды на производство различной продукции представлен в табл. 34.

Т а б л и ц а 34. Расход воды на производство различных видов продукции

Вид продукции	Расход воды на 1 т продукции, т
Растительные продукты	1
Аммиак	1000
Сталь	270
Лавсан	2000
Бумага	400

Видно, что химические производства являются наиболее водоемкими. Полный расход воды на одних только нефтеперерабатывающих

заводах сейчас составляет более 100 тыс.км³/ч, что равноценно расходу воды в р. Днестр или Прут. В общей сложности современные крупные химические предприятия используют до 1 млн.м³/ч воды. При этом основное количество воды (до 80%) предназначено для отвода избыточного тепла в водооборотных схемах.

В условиях ограниченных ресурсов воды важным мероприятием по защите водных объектов от загрязнений и по сокращению объема водопотребления является применение водооборотных схем (бессточных технологий). Однако полностью проблемы очистки сточных вод от ЗВ эти мероприятия не снимают.

В зависимости от происхождения, вида и качественных характеристик примесей сточные воды можно разделить на четыре основные категории: бытовые (хозяйственно-фекальные); промышленные; сельскохозяйственные; дождевые (атмосферные).

По характеру воздействия на природные водоемы различные сточные воды можно разделить на несколько групп:

1. **Тепловое загрязнение** возникает при использовании воды для отвода избыточной теплоты. Экологическая опасность теплового загрязнения природных водоемов связана с интенсификацией процессов жизнедеятельности водных организмов, что может вызвать перестройку и расбалансировку экосистемы.

2. **Загрязнение минеральными солями** создает опасность для одноклеточных организмов, обменивающихся с внешней средой путем осмоса. Минерализация вод в водооборотных системах приводит к ухудшению их технологических характеристик.

3. **Загрязнение взвешенными частицами** ухудшает прозрачность вод, снижает фотосинтетическую аэрацию водной среды, способствует заилению дна в зонах с низкой скоростью течения. Взвешенные частицы могут оказывать неблагоприятное воздействие на жизнедеятельность гидробионтов — фильтраторов. Кроме того, взвешенные частицы служат эффективными сорбентами и комплексообразователями различных загрязняющих веществ. Оседая на дно, они могут стать источниками вторичного загрязнения водной среды.

4. **Загрязнение тяжелыми металлами** не только оказывает отрицательное экологическое воздействие, но и наносит значительный экономический ущерб. Источниками загрязнения воды тяжелыми металлами служат гальванические цехи, а также предприятия горнодобывающей, черной и цветной металлургии, машиностроительные заводы. Источником загрязнения природных вод ионами меди может служить виноградарство, поскольку для борьбы с вредителями здесь широко применяется медный купорос.

5. **Загрязнение высокомолекулярными сое-**

динениями, в частности лигнинами, представляет большую опасность для водных экосистем в зоне выброса сточных вод предприятий целлюлозно-бумажной промышленности.

6. Загрязнение вод нефтепродуктами создает опасность возникновения нефтяной пленки на поверхности воды, препятствующей газообмену воды с атмосферой. Кроме того, при наличии неполярной фазы нефтепродуктов (в виде пленки или эмульсий тяжелых фракций) в них кумулируются гидрофобные загрязняющие вещества, сами нефтепродукты накапливаются в жировых фракциях гидробионтов. Основным источником загрязнения вод нефтепродуктами являются водный транспорт и поверхностный сток с городских территорий в периоды снеготаяния и ливневых дождей.

7. Загрязнение вод органическими веществами — красителями, фенолами, СПАВ, пестицидами и другими ксенобиотиками — создает опасность возникновения токсикологической ситуации в водоеме, может влиять на внутриводоемные окислительно-восстановительные процессы.

8. Загрязнение вод биогенными элементами приводит к возникновению вторичных эффектов самозагрязнения водной среды.

Приведенная классификация вод условна. Обычно в сточной воде присутствуют загрязняющие вещества нескольких видов, причем зачастую сточные воды промышленных предприятий смешиваются с городскими.

Количество бытовых сточных вод составляет около 200 л в день на человека. Для их обеззараживания широко применяют методы биологической очистки. Сельскохозяйственные сточные воды, содержащие различные пестициды и химикаты, либо поступают в водоемы без очистки с поверхностным и почвенным стоком, либо на пути стока ставятся различного рода "экраны" — торфяные или карбонатные сорбенты, дренажные сооружения и т.д.

Прежде чем перейти к методам очистки локальных и смешанных (коммунально-промышленных) сточных вод, остановимся на тех экологических требованиях, которым должны удовлетворять воды, сбрасываемые в водоем после их очистки.

§ 10.2. ЭКОХИМИЧЕСКИЕ ТРЕБОВАНИЯ К ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Рассмотрим взаимосвязь состава и свойств природной водной среды с составом сбрасываемых в водоем сточных вод, имея в виду качественный и количественный аспект влияния этих вод на состояние водной

экосистемы. Фактически требуется ответить на вопрос о необходимой и достаточной степени очистки сточных вод, пригодных для сброса в природный водоем либо предназначенных для повторного промышленного использования в системах замкнутого водооборота.

Требования к очистке сточных вод тесно связаны с рассмотренными в гл. 6, 7 внутриводоемными химико-биологическими (экохимическими) процессами самоочищения и формирования биологической полноценности природной водной среды. Очевидные общие соображения здесь таковы.

1. Сток, сбрасываемый в водоем, не должен нарушать систему самоочищения водной среды. Это означает отсутствие или слабое влияние на такие параметры, как температура, прозрачность, рН, содержание взвешенных частиц, металлов переменной валентности — катализаторов окислительно-восстановительных процессов, лигандный состав, содержание фотосенсибилизаторов, инициаторов и ингибиторов свободнорадикальных процессов.

2. Сток не должен обладать токсичностью в отношении обитателей водной среды. Это означает, что сбрасываемые воды должны удовлетворять определенным эколого-токсикологическим и санитарно-гигиеническим требованиям.

3. Сток не должен нарушать динамику внутриводоемных окислительно-восстановительных процессов, формирующих редокс-состояние природной водной среды. Это означает, что сток не должен содержать редокс-активных компонентов и в нем не должно быть превышено максимально допустимое содержание биогенных элементов, стимулирующих "цветение" сине-зеленых водорослей.

Для каждого вида сбросовых вод существует оптимальная степень очистки. С одной стороны, чем глубже очистка, тем больше экономические затраты на нее. С другой, начиная с какого-то уровня очистки сброс становится безвредным. Это обстоятельство должно приниматься во внимание при экономическом обосновании очистных сооружений и способов очистки.

Так, в зависимости от применяемых методов степень очистки сточных вод, в принципе, может быть доведена до 95% и даже до 98—99%. Соответственно понижается необходимая степень разбавления очищенного стока чистой водой. Однако при повышении степени очистки с 85 до 95% расходы на очистку возрастают в 2—3 раза, а свыше 95% — примерно в 10 раз на каждый дополнительный процент повышения эффективности работы сточных сооружений (В.С. Каминский, 1988). В то же время и без доочистки расходы на строительство очистных сооружений составляют 30—50% от общих капитальных вложений в промышленный объект. В этой связи становится все более очевидным,

что очистные сооружения, за редким исключением, проблем охраны природной водной среды от загрязнений решить не могут.

Генеральным, стратегическим направлением ликвидации загрязнения как водных объектов, так и воздушного бассейна является создание безотходной технологии. На ближайшую перспективу наиболее реальным инженерным путем предотвращения поступления ЗВ в водные объекты является создание на промышленных предприятиях замкнутых водооборотных систем.

В условиях все большего перехода на водооборотные схемы водопользования, особенно в таких водоемких процессах, как теплоотведение, уровень загрязнения вод веществами, влияющими на систему самоочищения водной среды, будет уменьшаться.

При переходе на водооборотные схемы принципиальная основа технологических процессов сохраняется на современном уровне либо совершенствуется с точки зрения уменьшения побочных продуктов, но без радикальной перестройки. Сточные воды продолжают образовываться, но они очищаются до такого уровня, чтобы эти воды могли вновь применяться на предприятии для охлаждения или для технологических целей. С переходом предприятий на водооборотную схему достигается двоякий положительный эффект. Наряду с предотвращением загрязнения водоемов предприятием резко сокращается расход свежей воды как на технологические цели, так и на разбавление сбрасываемых в водные объекты сточных вод. На смену экстенсивному расходованию водных ресурсов приходит рациональное, интенсивное их использование.

Степень очистки оборотной воды может быть ниже, а значит, и сама очистка дешевле, чем для сбросовых вод. Так, БПК₂₀ в оборотных водах может достигать 20—25 мгО₂/л при норме для водных объектов 3 мгО₂/л. Допустимое содержание нефтепродуктов в оборотной воде составляет 25 мг/л, а на машиностроительных заводах даже 30—40 мг/л, в то время как ПДК нефтепродуктов для водных объектов всего 0,05 мг/л. Допустимое содержание железа в оборотных водах — 4 мг/л, а в водных объектах — 0,05 мг/л. Соответствующие нормы для меди 1—2 и 0,01 мг/л, для цианидов — 10 и 0,05 мг/л, для СПАВ — до 15 и 0,1 мг/л и т.д.

Введением водооборотных систем достигается значительный экономический эффект в сочетании с уменьшением ущерба окружающей среде. Общий народнохозяйственный эффект от внедрения водооборотных систем еще выше в регионах с количественным дефицитом пресной воды.

Общий объем оборотных вод в промышленности сейчас превышает 250 км³/год, что примерно на уровне годового стока р. Волги. Схемы

промышленного оборотного водоснабжения освоены на большинстве предприятий черной металлургии.

Оборотные циклы водоснабжения энергоустановок делятся на условно-чистые и грязные. В условно-чистых циклах исключается контакт воды, используемой для охлаждения теплообменного оборудования, с технологическими средами — загрязнителями. Эти воды характеризуются повышенным солесодержанием, загрязнением маслами и нефтепродуктами, продуктами коррозии водоводов и теплообменного оборудования, реагентами, применяемыми для обработки воды, дисбалансом растворенных газов.

В грязных оборотных циклах вода, используемая в технологических процессах, непосредственно контактирует с активными технологическими загрязнителями. В зависимости от технологических нужд вода используется для гидросбива окалины, сорбции токсичных газов, пылезадержания в дымовых выбросах, для диспергирования металлов в процессе получения порошков (порошковая металлургия), для обогащения руд, травления и других технологических процессов. Формально водооборотные системы не являются источниками загрязнения природных вод, поскольку в большинстве проектов не предусмотрено водоотведение в водоемы. В этом случае периодический сброс так называемых продувочных вод имеет залповый характер. В реальных условиях водоохлаждающие сооружения "грязных" оборотных циклов (градирни, брызгальные бассейны, пруды-охладители) располагаются на территории рабочей зоны производства. Капельный унос воды с этих сооружений является источником загрязнения воздуха, почвы и природных вод цианидами, роданидами, тяжелыми металлами, фенолами и т.д. Опасность для грунтовых вод представляют шламонакопители и хвостохранилища.

При полном замыкании водооборотных систем в оборотных водах постепенно накапливаются минеральные соли. Это приводит к необходимости деминерализации части оборотной воды, с тем чтобы при смешении ее с основным количеством воды, циркулирующим в оборотной системе, среднее содержание солей сохранялось на постоянном уровне (не более 2 г/л). Обычно на промышленных предприятиях для достижения указанной цели достаточно подвергать деминерализации 0,5—1% оборотной воды.

Современное оборотное водоснабжение трудно представить без применения биоцидов. На долю биоповреждений оборудования приходится 50—80% всех повреждений, вызываемых оборотной водой. В системах условно-чистого оборотного водоснабжения все шире применяют ингибиторы коррозии и отложений. Все это приводит к загряз-

нению оборотных вод высокотоксичными веществами, для очистки от которых наиболее эффективны методы деструктивного окисления.

Для определения эффективности работы очистных сооружений, с точки зрения их токсикологического контроля, весьма важна методика оценки качества очищенных сточных вод. Наиболее надежным методом оценки качества воды является ее биотестирование путем наблюдения за воздействием воды на определенные тест-организмы (см. § 9.3).

На основании данных по биотестированию с целью достижения биологической полноценности воды в водных объектах требуется следующая (в среднем) степень разбавления чистой водой сточных вод после их биологической очистки (В.С. Каминский, 1988):

для хозяйственно-бытовых сточных вод, содержащих СПАВ, но без примеси промышленных сточных вод, — порядка 10;

для очищенных промышленных сточных вод, не содержащих специфических особо токсичных веществ, — 25;

для целлюлозно-бумажной промышленности — доходит до 100, а после специальной обработки — до 50-кратного;

для некоторых производств синтетического каучука — до 2000 раз.

Такое количество чистой воды для разбавления в промышленных регионах обычно отсутствует. Все это диктует необходимость использования дополнительной (после механической и биологической) ступени очистки сточных вод, что вызывает удорожание стоимости очистных сооружений.

Для сокращения поступления загрязненных сточных вод в природные экосистемы в южных регионах перспективным направлением исследований является поиск путей утилизации сточных вод после их биологической очистки. Например, в Алма-Ате во избежание сброса городских сточных вод в р. Или ведутся работы по использованию их для орошения технических культур, в частности лесонасаждений.

Серьезное значение для улучшения качества воды имеет предотвращение загрязнения воды биогенными веществами. Так, в густонаселенной средней полосе европейской территории бывшего СССР доля загрязнения природных вод соединениями фосфора, вносимая с бытовыми сточными водами, составляет около 50% от общего количества, соединениями азота — свыше 20% (В.С. Каминский, 1988). Даже после глубокой доочистки бытовых сточных вод для предотвращения эвтрофирования водных объектов очищенные воды должны быть разбавлены чистой водой в 30–60 раз. Эти оценки указывают на необходимость организации оборотного водоснабжения и для коммунально-бытовых сточных вод, которые могли бы быть использованы для технических целей.

Наряду с биогенными элементами опасность для водоема представ-

ляют легкоусваиваемые органические вещества, участвующие во внутриводоемном круговороте веществ (см. § 6.2). Загрязнение вод такими веществами обычно контролируется по величине БПК. С одной стороны, чем больше приток в водоем легкоусваиваемых органических веществ (своего рода "удобрений"), тем больше его биопродуктивность. Однако существует некая предельная нагрузка (предельно допустимый сброс — ПДС), превышение которой приведет к вторичным отрицательным для экосистемы последствиям. Это может быть уменьшение содержания растворенного в воде кислорода, загрязнение водоема продуктами жизнедеятельности и отмирания водных организмов, развитие патогенной микрофлоры и т.д.

Источниками поступления кислорода в водную среду являются атмосферная аэрация на поверхности раздела воздух — вода и фотосинтетическая аэрация хлорофиллсодержащими организмами. Доля фотосинтетической аэрации в общем количестве поступающего кислорода обычно превышает 80%.

В стационарных условиях масса первичной продукции живого вещества, образующегося в результате фотосинтеза, примерно равна количеству отмирающей биомассы. Значительная часть кислорода, выделяющегося в воду в процессе фотосинтеза, расходуется на окисление отмирающей за тот же отрезок времени биомассы. Объем неиспользуемого кислорода определяется количеством органических веществ, оседающих в донных отложениях и распадающихся без участия растворенного кислорода. На долю легкоокисляемых загрязняющих органических веществ приходится этот свободный кислород и кислород, поступающий из атмосферы.

Для нормального процесса самоочищения необходимо, чтобы количество свободного кислорода было не ниже величины БПК легкоокисляемых веществ. Во всяком случае предельно допустимый уровень сброса таких веществ в водоем не должен превышать (с учетом эффектов разбавления) уровня естественных продукционно-деструкционных процессов:

$$\text{ПДС} = \text{БПК}_{\text{с.в}} W_{\text{с.в}} < \text{ПП} V_{\text{вод}},$$

где $W_{\text{с.в}}$ — объемная скорость выпуска сточных вод; ПП — первичная продукция органического вещества в зоне воздействия стока; $V_{\text{вод}}$ — объем водной массы водоема в зоне эффективного смешения со сточными водами. Из этого уравнения следует ограничение на величину БПК сточных вод:

$$\text{БПК}_{\text{с.в}} < \text{ПП} V_{\text{вод}} / W_{\text{с.в}}.$$

Следовательно, сброс легкоокисляемых веществ необходимо произ-

водить с учетом первичной продукции, которая зависит от лимнологического типа (трофности) водоема и сезонного фактора.

В отношении биогенных элементов (N, P), стимулирующих рост микроводорослей, требования должны быть в десятки раз более жесткими, чем в отношении органических веществ. В противном случае возможен нестационарный, автокаталитический рост первичной продукции органического вещества из-за роста биомассы фотосинтезирующих микроводорослей. Биогенные элементы являются как бы катализаторами биологического круговорота органических веществ. В связи с этим во избежание локально повышенных концентраций биогенов в зоне выброса сточных вод содержание их в стоке не должно превышать содержания биогенных элементов в природной водной среде.

Большую опасность в отношении загрязнения водоемов биогенными элементами представляет развитие животноводства. В жидкой фракции животноводческих отходов содержание азота составляет от 500 до 4000 мг/л. Очистку таких стоков с применением инженерных и биологических методов до степени чистоты, достаточной для использования в орошении или сброса в водоем, осуществлять не удастся. Возможна рециркуляция сточных вод животноводческих комплексов после их биологической очистки для гидросмыва навоза из помещений. Расход свежей воды при этом снижается в 3—4 раза. Однако такие оборотные системы подвержены быстрому биообрастанию.

Реальным выходом из положения является метод анаэробной конверсии жидкого навоза в метантенках (см. п. 10.3.2). Около 30% органического вещества при этом разлагается. Брожение 1 т навоза (в пересчете на сухое вещество) дает 350—500 м³ биогаза, которого оказывается достаточно для покрытия энергетических нужд всего животноводческого комплекса. Одновременно осуществляется достаточно глубокая очистка жидкой фракции отходов, а образующийся обеззараженный сухой остаток является концентрированным удобрением, более ценным, чем исходный навоз.

Для уменьшения поступления биогенных соединений с сельскохозяйственных полей кроме агротехнических мероприятий и организации водоохраных зон рекомендуется инженерная фитомелиорация прибрежных мелководий или специальных прудов с созданием так называемых биоплато.

Не менее серьезной проблемой, чем загрязнение вод биогенными элементами, является возможное влияние сточных вод, прошедших биологическую очистку, на внутриводоемные редокс-процессы. Основная причина для такого беспокойства связана с тем, что в коммунально-промышленных сточных водах накапливаются большие количества (до 10⁻⁴ М) веществ-восстановителей, титруемых пероксидом водорода.

По-видимому, по крайней мере часть таких веществ в сточных водах имеет биологическое происхождение и они проявляют токсические свойства, подобно редокс-токсинам, встречающимся в природных водах (см. § 6.4). Действительно, сток, в котором обнаруживаются вещества-восстановители, остротоксичен в отношении аэробных организмов (в качестве биотеста брали одноклеточную инфузорию *Tetrahymena Pyriformis*).

Детоксикация стока достигается добавками H_2O_2 или под действием УФ-излучения. В отсутствие предварительной обработки стока токсичные вещества-восстановители частично сохраняются в аэротенке в процессе очистки и могут поступать в водоем. Даже при концентрации этих веществ $(3-5) \cdot 10^{-7}$ г-экв/л, учитывая большой объем сточных вод, сбрасываемых в природные водоемы, такой приток восстановителя может серьезно отражаться на содержании внутриводоемного пероксида водорода.

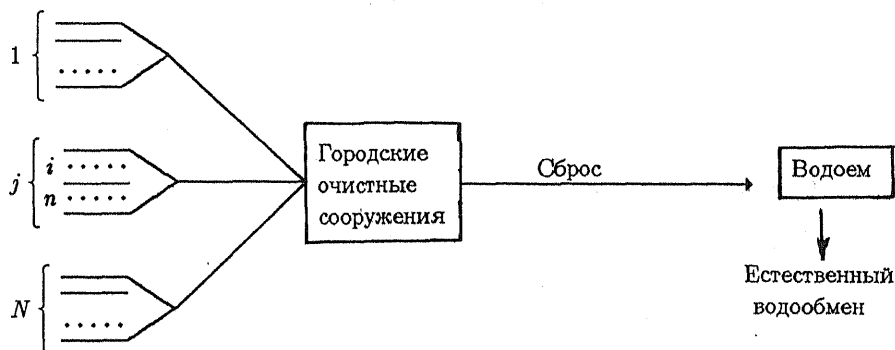
Настораживает и тот факт, что начало явлений массовой гибели личинок осетровых рыб на ВОРЗе (см. § 6.4) совпало по времени (1976) с вводом в действие сооружений биологической очистки во многих крупных городах, расположенных по берегам Волги. Причина такого неожиданного влияния биологически очищенных сточных вод связана с тем, что аэротенк является своего рода фильтром на пути легкоокисляемых органических соединений, которые, поступая в водоем, при окислении их кислородом воздуха привели бы к образованию H_2O_2 . Об этом свидетельствует тот факт, что в зоне сброса неочищенных городских сточных вод наблюдается увеличение содержания H_2O_2 в воде. При наличии биологического фильтра потенциальные носители H_2O_2 задерживаются в аэротенке, тогда как вещества-восстановители частично проскакивают в водоем.

Очевидно, что для предотвращения возможной расбалансировки внутриводоемных редокс-процессов, а также для снижения токсической нагрузки на микроорганизмы активного ила (АИ) необходима редокс-детоксикация как стока, поступающего в аэротенк (см. п. 10.3.1.2), так и стока, сбрасываемого в водоем.

Биологические методы очистки сточных вод близки природным микробиологическим процессам самоочищения водной среды. Здесь в концентрированном виде проявляются основные пути и закономерности биохимической трансформации загрязняющих веществ. Поскольку биологические методы наиболее широко используются в практике очистки городских сточных вод, рассмотрим их особенности более подробно.

§ 10.3. ОСОБЕННОСТИ БИОХИМИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Рассмотрим схему формирования смешанных коммунально-промышленных сточных вод, поступающих на городские очистные сооружения (ГОС):



Объем сточных вод j -го предприятия составляет

$$V_j = \sum_{i=1}^n v_{ij},$$

где v_{ij} — объем локальных стоков; n — число локальных стоков на j -м предприятии.

Соответственно объем стока, поступающего в коллектор городских очистных сооружений от N предприятий, составит

$$V_0 = \sum_{j=1}^N V_j = \sum_{j=1}^N \sum_{i=1}^n v_{ij}.$$

При этом каждый локальный сток при смешении с другими стоками разбавляется в K_{ij} раз:

$$K_{ij} = V_0/v_{ij}.$$

Из очевидных (и обязательных) профилактических мероприятий по предотвращению попадания токсичных соединений в аэротенки ГОС и далее в водоем необходим контроль токсичности локальных стоков v_{ij} ,

V_j с учетом соответствующего коэффициента разбавления локальных стоков и стоков отдельных предприятий ($K_j = V_0/V_j$).

Если сток v_{ij} несет в себе токсичные вещества и разбавление его в K_{ij} раз не приводит к детоксикации, то избирательную очистку необходимо осуществлять непосредственно в ij -м локальном стоке. Рассчитывать на избирательную очистку суммарного стока предприятия или ГОС от какого-либо токсиканта не приходится, так как затраты на очистку всего стока гораздо выше, чем локального. Если детоксикация локального стока до требуемых параметров невозможна, необходимо принять меры по его ликвидации либо по изменению технологического процесса.

Фактически для каждого предприятия, сбрасывающего сточные воды в общий коллектор, необходимо иметь своего рода токсикологический паспорт на все локальные стоки (с отнесением к условиям аэрируемого смешанного стока по рН среды, температуре и содержанию O_2). Для такой паспортизации могут применяться соответствующие методы биотестирования, в том числе в сочетании с методами аналитического контроля отдельных токсикантов.

Допустим, в суммарном стоке, поступающем на биологическую очистку, расчетное содержание токсикантов (с учетом величины K_{ij}) не превышает предельно допустимой концентрации. Это еще не гарантирует отсутствие в суммарном стоке факторов токсичности. Дело в том, что в процессе смешения различных локальных стоков меняются условия среды, содержание в воде окислителей и восстановителей, ионов металлов переменной валентности и других катализаторов жидкофазных процессов химической трансформации загрязняющих веществ. В результате при смешении исходно нетоксичных стоков в воде могут образоваться новые токсичные соединения. Возможна, напротив, и детоксикация стока вследствие трансформации исходно токсичных загрязняющих веществ в нетоксичные продукты.

Кроме того, неочищенные сточные воды являются благоприятной средой для роста различных микроорганизмов, в частности для смешанных водорослево-бактериальных культур. В близких к анаэробным условиям, характерных для смешанных стоков до их поступления в аэротенк, возможно размножение микрофлоры, продуцирующей во внешнюю среду токсичные вещества. Эти вновь образующиеся токсины также могут оказывать отрицательное воздействие на функционирование природных экосистем или сообщества аэробного активного ила (АИ).

Тем самым наряду с контролем токсичности локальных сточных вод и стоков предприятий необходим контроль токсичности суммарного стока на разных стадиях его очистки. Необходимо предусматривать

защитные меры от попадания вновь образующихся токсичных веществ в аэротенк, а также по предотвращению поступления в природный водоем токсикантов, не подвергающихся биохимическому окислению.

Учет всех этих факторов необходим при проектировании инженерных сооружений по очистке коммунально-промышленных сточных вод.

Биологические методы очистки сточных вод от органических загрязняющих веществ и минеральных соединений с помощью микроорганизмов можно разделить на аэробные, анаэробные и комбинированные.

10.3.1. Аэробные методы очистки

Эти методы применяются преимущественно для минерализации органических веществ, растворенных в жидкой фазе сточных вод.

В наиболее простом виде аэробная биологическая очистка осуществляется в естественных условиях — непосредственно в водоеме или в почве. При использовании почвенных методов биологической очистки сточные воды сбрасываются на специально приспособленные для этой цели земельные участки (поля орошения или поля фильтрации).

В почве сточные воды подвергаются окислительному действию комплекса почвенных микроорганизмов. При этом параллельно с окислением органического вещества происходит синтез биомассы микроорганизмов.

В состав почвенных микроорганизмов входят различные физиологические группы, специализирующиеся на осуществлении определенных окислительных превращений органических соединений. В результате совокупного действия микроорганизмов происходит окисление органических веществ до газообразных продуктов. Так, углеводы окисляются до углекислого газа и воды. Входящий в состав белка азот окисляется до нитратов:



Сера и фосфор, входящие в состав многих органических соединений, окисляются до соответствующих оксидов ($S \longrightarrow SO_4^{2-}$, $P \longrightarrow PO_4^{3-}$).

К искусственно созданным сооружениям аэробной биологической очистки относятся биофильтры, аэрофильтры и аэротенки. Как указывалось, принцип очистки сточных вод на искусственно созданных сооружениях тот же, что лежит в основе естественных процессов самоочищения. Однако вследствие подбора наиболее благоприятных для микроорганизмов условий аэрации, температуры, pH среды, содержания некоторых солей процессы биологического окисления резко интенсифицируются.

Биофильтры и аэрофильтры относятся к сооружениям, имитирующим почвенные методы очистки. В аэротенках очистка сточных вод осуществляется в условиях, имитирующих водоемы с высокой биомассой микроорганизмов. Промежуточное место между естественным самоочищением и очисткой сточных вод в аэротенке занимает способ очистки в биологических прудах.

10.3.1.1. Биологические пруды

Биологические пруды представляют собой искусственно созданные неглубокие водоемы для биологической очистки сточных вод за счет процессов самоочищения. Здесь создаются условия, наиболее благоприятные для окисления органических веществ сточных вод: малая глубина, прогрев и инсоляция, высшая водная растительность и высокая биомасса микроводорослей, насыщающих толщу воды кислородом, обилие простейших, выедающих бактерий. На дне прудов интенсивно размножаются обитатели донного ила: личинки насекомых, черви, моллюски. За сутки они переваривают массу ила, в 4—6 раз превышающую их вес. В таких прудах можно выращивать рыбу, однако применять ее в пищу необходимо с осторожностью, так как в жире и тканях рыб могут накапливаться токсичные вещества. Для предотвращения загрязнения прудов ряской в них можно разводить уток.

Для очистки сточных вод применяют два варианта биологических прудов.

1. Неразбавленная сточная вода проходит последовательно через 4—6 ступеней пруда, установленных на местности, имеющей уклон. Разведение рыбы в таких прудах бывает возможно после прохождения 3—4 ступеней.

2. Отстоенная сточная вода разбавляется 3—5 объемами чистой воды и выпускается в мелкие непроточные пруды, где разводится рыба. Через 20—30 сут вода из прудов спускается и вновь заполняется разбавленной сточной водой. При очистке в биологических прудах происходит значительное снижение содержания в водной среде минеральных форм азота и органических веществ.

Осенью пруды опорожняются. Один раз в 2—3 года производятся перепашка дна и посадка растительности.

Строительство биологических прудов рекомендуется для доочистки не только сточных, но и речных вод, несущих загрязняющие вещества, перед их впадением в водохранилища. Аналогичные пруды можно рекомендовать и для очистки дренажных сельскохозяйственных вод в условиях поливного земледелия.

Недостатками биологических прудов являются необходимость земледоства под их устройство, большая стоимость, ограниченная пропускная способность и сезонный характер эффективной очистки. В зимнее время биологические пруды могут быть использованы лишь как накопители. В любом случае при использовании биологических прудов и накопителей необходим тщательный контроль за состоянием грунтовых вод (их водностью, поступлением в грунтовые воды загрязняющих веществ и динамикой их распространения). Известны случаи прорыва накопителей сточных вод, повлекшие стихийные разрушения, гибель людей и залповое загрязнение водоемов. Это прорыв озера-накопителя Желмон-куль (30 млн.м³) под Алма-Атой (1987), повлекший гибель 11 человек и сильное загрязнение Копчагайского водохранилища на р. Или. Из этой же серии экологических катастроф — прорыв водоемов-накопителей сточных вод на р. Рейн (1986) и на р. Днестр (1983).

Как правило, биологические пруды используются на третьей ступени очистки сточных вод. Основной процесс очистки коммунально-промышленных сточных вод осуществляется на станциях биологической очистки (станциях аэрации).

10.3.1.2. Очистка городских сточных вод в аэротенках

Типовая схема городских очистных сооружений представлена на рис. 48.

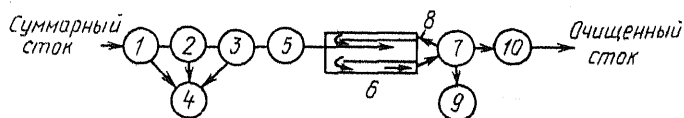


Рис. 48. Типичная схема городских очистных сооружений:
 1 — решетка (очистка от мусора); 2 — песколовка; 3 — первичный отстойник; 4 — утилизация твердых отходов; 5 — блок предварительной обработки осветленного стока, подаваемого на биохимическую очистку; 6 — аэротенк; 7 — вторичный отстойник; 8 — возвратный ил, поступающий на регенерацию; 9 — утилизация избыточного активного ила; 10 — блок доочистки стока перед сбрасыванием его в природный водоем или в систему оборотного водоснабжения

Суммарный сток представляет собой многокомпонентную полидисперсную смесь взвешенных частиц и микроорганизмов, растворенных и суспензированных органических веществ, минеральных солей и ионов тяжелых металлов. На этапах грубой очистки (1, 2, 3) сток освобождается от твердых, наиболее тяжелых взвешенных частиц. Основная же роль отводится биологической очистке стока в аэротенке. Ей может (скорее должен) предшествовать блок предварительной обработки

стока с целью детоксикации и частичного разрушения биологически трудноокисляемых веществ.

Аэротенк представляет собой длинный резервуар глубиной 3–6 м, снабженный устройством для аэрации (рис. 49). Поступающая в аэротенк сточная вода смешивается с активным илом, состоящим из хлопьев — скоплений микроорганизмов. В аэротенке активный ил (АИ) потребляет легкоусваиваемые загрязняющие вещества и поступает вместе с водой во вторичные отстойники, где отделяется от очищенной сточной воды. Осевший во вторичном отстойнике ил частично возвращается в аэротенк. Часть аэротенка, не контактирующая с неочищенной сточной водой, называется регенератором. Здесь ил "отдыхает", доусваивая сорбированные загрязняющие вещества, готовясь к принятию новой "порции" биохимически окисляемых веществ. Под регенератор обычно отводится 25–50% объема аэротенка. Конструктивно это осуществляется путем разделения аэротенка на несколько коридоров, часть которых служит для регенерации ила.

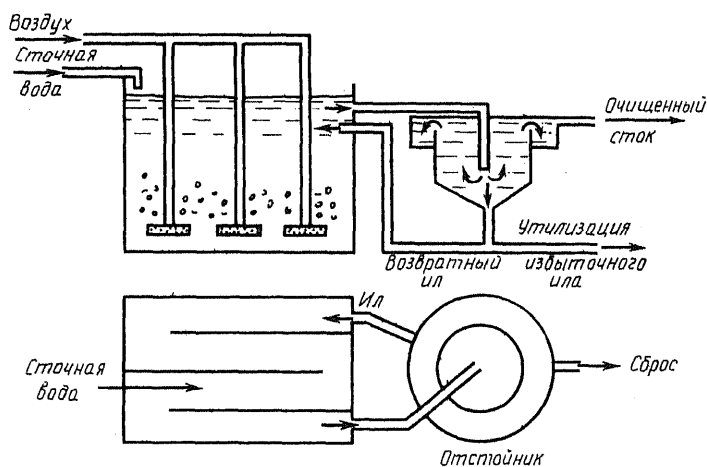


Рис. 49. Схема аэротенка

Избыточный осевший ил из вторичных отстойников утилизируется в метантенках, где он сбраживается специальными бактериями в анаэробной среде с получением биогаза, состоящего в основном из метана.

Перед сбросом биологически очищенного стока в водоем или перед возвращением его в водооборотную систему может проводиться доочистка либо обеззараживание стока.

Первая фаза биологического окисления — сорбция загрязняющих веществ — осуществляется в аэротенке в момент смешения сточной воды с активным илом. Здесь же начинается вторая фаза — собственно окисление биологически усваиваемых органических веществ. Завершение фазы окисления сорбированных загрязнений происходит в регенераторе. Если время выдерживания ила в регенераторе сделать большим, ил начинает "голодать".

В этих условиях происходит очистка сточных вод не только от органических веществ, но и от некоторых минеральных, в частности минеральных форм азота.

Эффективность биохимической очистки зависит от свойств скопленных микроорганизмов — частиц биоглея. Форма и размер этих частиц зависят от бактериального состава ила. В состав частиц биоглея входят также актиномицеты, грибы, водоросли, вирусы и другие аэробные водные организмы. Химический состав АИ большинства очистных сооружений однотипен: $C_5H_7O_2N$. Эта брутто-формула согласуется с величиной ХПК АИ, равной 1,42 мг O_2 /мг. Органическая часть АИ состоит на 70% из белков.

Основная роль в процессах очистки сточных вод принадлежит бактериям, число которых в расчете на 1 г сухого вещества АИ колеблется от 10^8 до 10^{14} клеток. Частицы биоглея имеют развитую поверхность — до 100 м² на 1 г сухой массы. При pH 4—9 они несут отрицательный заряд. Размер их колеблется в пределах от 0,1 до 3 мм.

Наиболее многочисленными бактериями АИ являются грамотрицательные палочки *Pseudomonas*. Далее по численности идут кокковые формы и бациллы. В зависимости от условий в иле могут развиваться от одного до нескольких (5—8) родов бактерий, которые могут видоизменяться под действием реагентов (в частности, компонентов сточных вод), обладающих мутагенными свойствами.

Как и всякая биологическая система, микроорганизмы АИ приспосабливаются к условиям среды и характеру поступающего стока. Эта способность приспосабливаться к различным (нетоксичным) веществам имеет важное значение для выращивания селективных штаммов, что особенно существенно для очистки локальных стоков однородного состава. В то же время резкое изменение внутренних и внешних условий — уменьшение концентрации кислорода, избыточное количество в исходной воде углеводов или присутствие токсичных веществ, недостаток азота и фосфора, значительные колебания нагрузки на ил, чрезмерная аэрация — и другие неблагоприятные факторы приводят к заболеванию ила, выражающемуся в его вспухании. Вспухший ил обладает чрезвычайно развитой поверхностью, из-за чего имеет более высокую очистительную способность по сравнению с обычным илом.

Однако при вспухании ила снижается его способность к осаждению (повышается иловый индекс), что приводит к выносу ила в водоем.

Иловый индекс хоть и является общепринятым критерием оценки седиментарных свойств АИ, но он неоднозначно связан со скоростью оседания ила, так как эта скорость зависит от концентрации АИ, диаметра сосуда, в котором происходит отстаивание, температуры и других факторов. В силу этих обстоятельств иловый индекс является не абсолютной, а относительной характеристикой состояния АИ.

Для физиологической оценки состояния ила часто пользуются показателями его ферментативной активности: дегидрогеназной, каталазной или каталазно-пероксидазной.

В общем случае осветленный сток, поступающий на биологическую очистку, должен удовлетворять определенным требованиям: $6,6 < \text{pH} < 8,5$; $6 < T < 30^\circ\text{C}$; общее содержание солей ≤ 10 г/л. Кроме того, сток не должен содержать токсикантов выше предельно допустимых концентраций (табл. 35), т.е. не должен быть токсичен в отношении микроорганизмов активного ила.

Т а б л и ц а 35. Предельно допустимые концентрации некоторых загрязняющих веществ в сточных водах при поступлении на биологическую очистку

Вещество	ПДК в сточной воде, мг/л	Вещество	ПДК в сточной воде, мг/л
Нефтепродукты	25	Cr	2,5
СПАВ	20	Zn	1
Сульфиды	1	N	5
Cu	0,5	P	1

В аэротенке в концентрированном виде осуществляются те же процессы, что и при биологическом самоочищении природных вод (см. § 7.3).

В основе биологической очистки сточных вод лежит биохимическое окисление и гидролиз органических веществ микроорганизмами активного ила, в идеале до CO_2 и H_2O .

В аэротенке осветленный сток смешивается с суспензией активного ила в условиях интенсивной аэрации.

Обычно время контакта сточной воды с биомассой АИ составляет 12–24 ч, удельный расход воздуха составляет 20–30 м³ на каждый кубический метр очищаемой сточной воды. Доза ила (вес сухой биомассы) в контакте со сточной водой составляет обычно 2–3 г/л.

Аэрация проводится с целью насыщения водной массы кислородом воздуха, необходимым для обеспечения процессов жизнедеятельности микроорганизмов АИ. Попутно из аэротенка выдуваются летучие вещества, а также часть бактерий, что является неблагоприятным фактором воздействия на окружающую воздушную среду. Кроме того, в аэробной среде в сточных водах осуществляются каталитические процессы окисления растворенных в воде веществ молекулярным кислородом.

В окислительно-восстановительных процессах клеточного дыхания источниками электронов, участвующих в терминальном восстановлении O_2 , служат молекулы легкоусваиваемых органических веществ. Наиболее легко биохимическому окислению подвергаются одно-, двух- и трехатомные спирты, органические кислоты, альдегиды, углеводы, простые эфиры, азотные соединения, труднее — алканы, ди- и триглицериды, ароматические соединения, СПАВ. Поглощая из сточной воды легкоусваиваемые вещества, активный ил дает прирост биомассы. Этот прирост примерно соответствует количеству изъятых из стока веществ.

Суммарное уравнение биохимической очистки может быть представлено в виде



где $ХПК > ХПК'$, $ВПК > ВПК' \approx 0$, $\Delta ХПК \approx БАИ$, БАИ — возросшая биомасса активного ила, БЭ — биогенные элементы, ОС — очищенный сток, СВ — сточная вода.

Для стока (локального) однородного химического состава большим преимуществом биологического метода является возможность культивировать штаммы бактерий, осуществляющих в соответствующих условиях максимально эффективную очистку воды. Иное дело — многокомпонентный сток переменного состава. Избирательные штаммы при таком сбросе не выживают. Поэтому происходит в основном неизбирательная очистка стока за счет усвоения активным илом легкоусваиваемых веществ из числа постоянно присутствующих в стоке. Трудноокисляемые вещества, к которым организмы АИ не успевают приспособиться, проходят через аэротенк транзитом.

Практически не разрушаются такие характерные для химической промышленности соединения, как нитробензол, третичные алкилбензолы, сульфонаты, диэтиловый эфир, циклогексан, циклогексен, гидрохинон и др.

Большая биомасса АИ позволяет осуществлять очистку осветленного стока от мелкозернистых взвешенных частиц путем их сорбции и

включения в состав биогеля. По-видимому, при контакте с АИ происходит и частичная очистка стока от некоторых гидрофобных веществ, сорбируемых липидными фракциями микроорганизмов. В результате после вторичного отстаивания в очищенном стоке остаются растворенные в воде трудноокисляемые вещества, продукты жизнедеятельности самого ила, главным образом минеральные формы азота, а также часть микроорганизмов (свободноплавающих бактерий и частиц всплывшего ила).

Такие показатели очистки, как БПК₅, ХПК, содержание в воде взвешенных частиц, претерпевают при смешении сточных вод с АИ скачкообразные изменения.

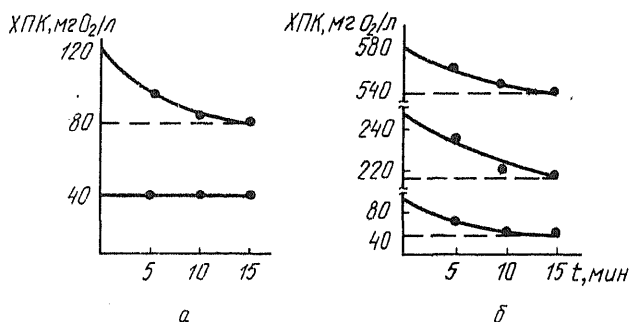


Рис. 50. Кинетические кривые уменьшения ХПК при смешении (1:1) городских сточных вод (СВ) с активным илом (АИ) в условиях интенсивной аэрации при постоянном объеме смеси:

а — ХПК₀=240 мг O₂/л, БПК₀=80 мг O₂/л (смешение отстойной пробы с новой порцией АИ (1:1) не приводит к изменению ХПК, БПК; б — ХПК₀=1160 мг/л, БПК₀=700 мг O₂/л (повторные добавки АИ к отстойной пробе приводят к дальнейшему скачкообразному изменению ХПК, БПК до достижения постоянной величины, начиная с 4-й добавки)

Анализ кинетики изменения величин ХПК, БПК₅ реальных сточных вод и растворов различных органических веществ при смешении с АИ городских очистных сооружений обнаруживают одну удивительную особенность микроорганизмов активного ила (рис. 50). Если исходное значение БПК стока невелико, то легкоусваиваемые вещества (БПК либо величины ХПК, измеряемые ускоренным методом) быстро окисляются и прибавление к смеси дополнительных количеств АИ (с учетом разбавления) не приводит к дальнейшему уменьшению ХПК. Если сток характеризуется высокой величиной БПК, то при первом смешении происходит быстрое уменьшение ХПК, после чего процесс резко замедляется, повторная добавка АИ к этой смеси также приво-

дит к "скачку" ХПК. Величина "скачка" пропорциональна биомассе АИ. Однако, начиная с некоторой биомассы, прибавление к смеси новых порций АИ не приводит к изменению ХПК. В условиях интенсивной аэрации характерное время "скачков" ХПК во всех случаях примерно одинаковое (около 10 мин). Эти эксперименты показывают, что АИ после регенерации обладает вполне определенной (ограниченной) способностью к быстрому потреблению легкоусваиваемых веществ сточных вод.

Картина повторяется, если вместо сточной воды брать растворы индивидуальных органических соединений и следить за скоростью потребления илом кислорода воздуха (с помощью аппарата Варбурга). Большинство веществ не оказывают влияния на уровень дыхания ила, однако добавки веществ-участников цикла Кребса приводят к скачкообразному увеличению скорости потребления O_2 . Временные характеристики скачка те же, что и при изменении ХПК сточных вод. Интересно отметить, что ни амплитуда, ни продолжительность скачка в потреблении O_2 не зависят от избыточной концентрации субстрата.

Это означает, что в качестве показателя работоспособности АИ может служить его емкость — количество легкоусваиваемых органических веществ (mgO_2/l), присутствующих в сточной воде, которое ил может относительно быстро усвоить в расчете на 1 г сухой массы. Сопоставление емкости ила и БПК очищаемого стока позволяет оценить нагрузку на АИ. Если (с учетом степени разбавления в аэротенке) БПК меньше емкости ила, процесс очистки завершается быстро и последующий длительный контакт АИ с трудноокисляемым стоком практически не будет сопровождаться уменьшением ХПК. Если же БПК больше емкости АИ, то ил работает с перегрузкой и снижение БПК после начального скачка будет происходить лишь со скоростью прироста биомассы АИ. В любом случае длительный контакт АИ с трудноокисляемым стоком может приводить к таким отрицательным последствиям, как вспухание ила, снижение его ферментативной активности, и это не считая больших непроизводительных затрат на электроэнергию для обеспечения условий аэрации АИ.

Чтобы избежать заболевания АИ, необходимо не только ограничить попадание в аэротенк наиболее токсичных веществ, но и оптимизировать время контакта АИ со сточной водой. Здесь свои жесткие требования диктуют гидравлические параметры очистных сооружений, поскольку отстойники обладают ограниченной пропускной способностью.

При постоянном времени контакта АИ со сточной водой эффективность очистки может быть повышена несколькими путями: увеличением концентрации активного ила, увеличением содержания кислорода,

повышением температуры водной среды или с помощью других факторов, стимулирующих скорость биохимического окисления загрязняющих веществ, предварительной или последующей обработкой сточных вод с целью уменьшения содержания трудноокисляемых веществ.

Увеличение дозы активного ила в аэротенке при условии неизменного количества и состава поступающих в аэротенк сточных вод пропорционально увеличивает начальную скорость процесса биохимической очистки или величину скачка при избытке БПК сточной воды над емкостью АИ. Однако повышение концентрации активного ила в обычных аэротенках нецелесообразно, так как система аэрации не обеспечивает процесс необходимым количеством кислорода.

С увеличением концентрации кислорода скорость биохимического окисления загрязняющих веществ растет. Так, при использовании чистого кислорода вместо воздуха скорость возрастает в 3,7 раза. Однако этот способ стимулирования процессов биохимического окисления имеет недостатки: во-первых, на окисление расходуется лишь 10–15% кислорода, остальная часть выдувается в атмосферу; во-вторых, затраты на чистый кислород во много раз выше, чем при использовании воздуха.

Существенное влияние на процессы жизнедеятельности микроорганизмов в аэротенке оказывает температура, повышение которой от 25 до 37°С сопровождается увеличением скорости процессов в 2–2,7 раза. Однако использование температуры в качестве управляющего воздействия требует высоких энергозатрат на нагревание больших объемов сточных вод.

В последнее время получило развитие создание комбинированных биофизико-химических методов очистки сточных вод.

Например, перспективным считается сочетание биологической очистки с обработкой сточных вод активированным углем. В присутствии активированного угля микроорганизмы окисляют адсорбированный субстрат, кроме того, частицы биоглея во вторичном отстойнике быстрее осаждаются (вместе с частицами активированного угля). Процесс биологической очистки с добавлением порошкообразного активированного угля позволяет экономически эффективно удалять из сточных вод основные загрязняющие вещества. При этом энергетические затраты на аэрацию уменьшаются примерно на 20%. Кроме того, необходимое для очистки сточных вод время аэрации сокращается в 1,5–2 раза.

Существенное влияние на процесс биологической очистки оказывают соединения железа. Так, добавление железосодержащего шлама в сточную воду повышает эффект очистки до 95% по сравнению с обычной биологической очисткой, эффект которой составлял 60–70%.

Введение в АИ культивированных водорослей хлореллы снижает иловый индекс в 1,5 раза и повышает эффективность очистки сточных вод в производстве жирных кислот до 98%.

Для интенсификации процесса биологического окисления сточных вод применяют разобщители окислительного фосфорилирования — 2,4-динитрофенол и азид натрия, а также озон и пероксид водорода. Имеются также положительные примеры применения для повышения эффективности биологической очистки сточных вод явления химического мутагенеза с использованием в качестве мутагена нитрозометилмочевины. Мутагеном обрабатывают небольшое количество ила, который затем вносится в аэротенк. Операция повторяется каждый 1—2 месяца, так как мутанты АИ постепенно теряют приобретенные наследственные признаки.

Несмотря на широкие возможности интенсификации биологической очистки путем различных воздействий на АИ, все большее развитие приобретают многоступенчатые схемы очистки как локальных промышленных, так и смешанных городских сточных вод.

10.3.1.3. Биофильтры

Биофильтры представляют собой сооружения, заполненные крупнозернистым материалом, поверхность которого орошается сточной жидкостью. Орошение производится непрерывно либо периодически с промежутком 5—15 мин. При контакте сточной воды с образующейся на поверхности загрузочного материала биопленкой происходит сорбция и трансформация органических загрязняющих веществ клетками микроорганизмов. Материал загрузки должен иметь развитую поверхность, обладать достаточной пористостью, обеспечивающей необходимую аэрацию биофильтра и максимальный контакт очищаемой воды с биопленкой. Материал должен быть механически прочен и не содержать токсичных для микроорганизмов примесей. В качестве загрузочного материала могут быть использованы щебень, шлак, галька.

Аэрация биофильтра может быть естественной и принудительной. Применение искусственной аэрации позволяет значительно интенсифицировать работу биофильтра. Устройство аэрируемого биофильтра (аэрофильтра) представлено на рис. 51.

В биофильтре происходит непрерывный процесс роста и отмирания биопленки. Омертвевшая биопленка смывается протекающей водой и выносится за пределы биофильтра. Очищенная вода поступает в отстойник, где вынесенные частицы биопленки осаждаются. Эффект очистки нормально работающих биофильтров достаточно высок и достигает по БПК₅ 90%.

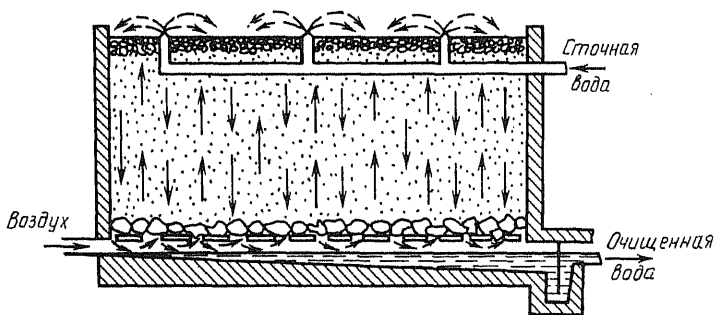


Рис. 51. Схема аэрофильтра

Микроорганизмы, населяющие биофильтры, идентичны тем, которые образуются при почвенных методах очистки. Однако вследствие усиления аэрации численность микроорганизмов в биофилтре (в расчете на единицу массы) во много раз превосходит содержание почвенных микроорганизмов на полях фильтрации.

Особенно характерно для биофильтров разрастание на поверхности загрузочного материала различных плесневых грибов. Эти микроорганизмы также участвуют в минерализации органических веществ, однако их чрезмерное разрастание при повышенной нагрузке на биофилтр может привести к образованию сплошной волокнистой пленки на поверхности биофильтра и вследствие этого к ухудшению аэрации, а иногда и к заливанию биофильтра. Эффективной мерой борьбы с заливанием является прекращение подачи сточной воды в биофилтр на 1—2 сут и перелопачивание поверхности фильтрующей загрузки. При появлении признаков заливания рекомендуется перевод биофильтра на очистку повышенного объема сточных вод с пониженной концентрацией загрязняющих веществ.

Широко применяются вращающиеся дисковые биофильтры, сочетающие в себе достоинства обычных биофильтров и аэротенков. Сущность процесса очистки сточных вод с помощью этих биофильтров состоит в окислении органических веществ в биопленке, образуемой иммобилизованными микроорганизмами. Материалом-носителем биопленки является пенополистирол или асбестоцемент. Биопленка образуется на поверхности дисков в результате естественной иммобилизации клеток микрофлоры из городских сточных вод. Образующуюся пленку микроорганизмов можно адаптировать к новому субстрату. При многоступенчатой очистке сточных вод с применением дисковых био-

фильтров, адаптированных к разным типам загрязняющих веществ, достигается высокая эффективность очистки сточных вод.

Сточные воды, очищаемые на биофильтрах и в аэротенках от растворенных и мелкодисперсных органических веществ, подвергают предварительной механической очистке от грубодисперсных взвешенных частиц. При очистке городских (хозяйственно-бытовых) сточных вод образуются большие количества осадков, утилизация которых представляет серьезную проблему. Такой осадок имеет неприятный запах, плохо сохнет, содержит большое число яиц гельминтов и различных патогенных микроорганизмов.

Эти осадки перерабатывают в специальных сооружениях — перегнивателях, в которых происходит разложение твердого органического вещества под действием анаэробных микроорганизмов.

10.3.2. Анаэробное обезвреживание осадков

Под действием микроорганизмов в анаэробных условиях в осадке происходят значительные изменения:

- изменяется его физическая структура, что облегчит последующее высушивание осадка;
- уменьшается его масса, так как часть органических веществ распадается в результате брожения до газообразных продуктов;
- горючие газы, образующиеся при брожении органических осадков, могут использоваться в качестве топлива, а остаток от брожения — в виде удобрений;
- происходит снижение степени загрязнения осадка патогенными микроорганизмами.

Анаэробный процесс протекает в три стадии: 1) гидролиз органических соединений; 2) перевод сложных органических соединений в жирные и карбоновые кислоты, спирты, альдегиды; 3) ферментация простых органических соединений с образованием метана, углекислоты, воды, водорода, оксида углерода.

В бескислородных условиях наблюдается также интенсивная биологическая денитрификация. При этом метаболические превращения нитратов заканчиваются образованием N_2 , N_2O , NO или NO_2 . Органические вещества, содержащие азот, разлагаются с образованием аммиака и газообразного азота. Распад серосодержащих органических веществ сопровождается выделением сероводорода. В этих процессах принимает участие целый комплекс анаэробных микроорганизмов.

В практике очистки бытовых сточных вод анаэробные процессы используют в отстойниках, предназначенных одновременно для выде-

ления взвешенных веществ из сточных вод и для разложения выделенного осадка.

Наряду с обычными отстойниками (септикотенками) применяют так называемые двухъярусные отстойники (Эмшерские бассейны). Схема двухъярусного отстойника приведена на рис. 52.

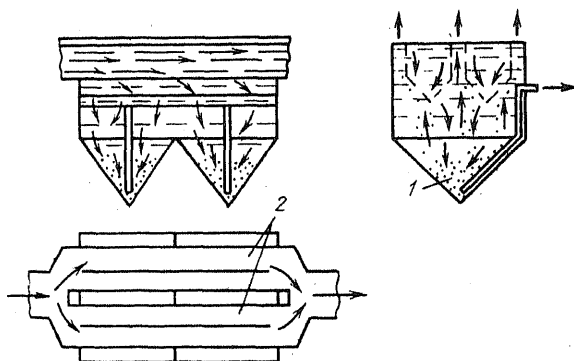


Рис. 52. Схема двухъярусного отстойника:
1 — перегнивающий осадок; 2 — осадочные желоба

При медленном протекании сточной жидкости по осадочным желобам 2 взвешенные вещества осаждаются, проваливаются через щели и попадают в нижний, септический, ярус отстойника. Нижние грани осадочных желобов перекрывают одна другую, так что пузырьки газа, образующиеся при анаэробном распаде осадка, не попадают в осветляемую жидкость, проходящую по желобам. Перегнивший осадок 1 периодически выводится со дна двухъярусного отстойника. Большим преимуществом двухъярусного отстойника является возможность выпуска переработанного осадка в любое время без прекращения работы очистных сооружений.

Кислотность среды в двухъярусном отстойнике устойчиво держится в пределах рН 7,0—7,8. Этим объясняется отсутствие в газах брожения сероводорода. Состав газа — CO_2 (20—30%) и CH_4 (70—80%). Образующийся при распаде серосодержащих органических веществ сероводород взаимодействует с растворенным в сточной воде железом и образует сернистое железо, окрашивающее осадок в черный цвет.

Кислотность среды служит показателем нарушений технологического режима переработки осадка. Если эксплуатация двухъярусного отстойника не налажена и нормальный ход процессов брожения в нем нарушается, то происходит закисление среды, начинает выделяться

сероводород, накапливаются летучие кислоты. Причиной кислого брожения чаще всего бывает подача слишком большого количества осадка.

Перегнивание осадка продолжается 60—180 дней. За это время разлагается 40—60% органического вещества.

Двухъярусные отстойники применяют обычно для небольших очистных станций — производительностью до 10 тыс.м³/сут.

В практике биологической очистки сточных вод и переработки твердых органических осадков большое распространение получили так называемые метанотенки (рис. 53).

Метанотенк представляет собой закрытый резервуар, предназначенный для анаэробной переработки осадков, а также избыточного ила аэротенков. Интенсификация распада органических соединений достигается искусственным подогревом и перемешиванием осадка.

Большинство метанотенков эксплуатируется в условиях брожения осадка при 30—35°С, реже при 50—55°С. При этом распад органического вещества осуществляется теми же группами микроорганизмов, что и в двухъярусном отстойнике, работающем обычно при 10—20°С. Повышение температуры не только ускоряет процесс, но и делает его более глубоким.

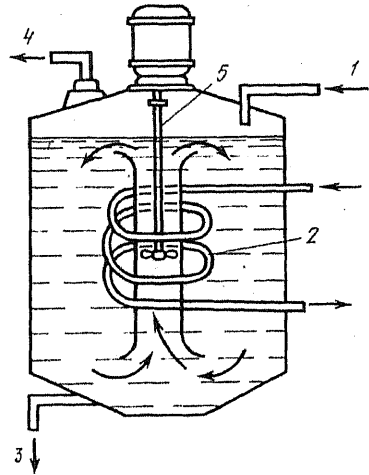


Рис. 53. Схема метанотенка:
1 — подача осадка; 2 — нагреватель; 3 — переработанный осадок; 4 — биогаз; 5 — мешалка

10.3.3. Биохимические процессы с участием минеральных форм азота

Загрязнение природных вод минеральными формами азота — одна из главных проблем биологической очистки сточных вод. В большинстве случаев в городских сточных водах азот присутствует в аммонийной форме и в составе органических соединений в соотношении $(N)_{NH_3} / (N)_{орг} = 1-5$ в зависимости от времени пребывания сточной воды в канализационных трубах (в анаэробных условиях).

В табл. 36 приведены данные по содержанию общего азота и БПК₅ в сточных водах различных производств.

Т а б л и ц а 36. Характеристика сточных вод различных производств по величинам БПК₅ и содержанию азота

Сточные воды	БПК ₅ , мгО ₂ /л	N _{общ} , мг/л	БПК ₅ /N _{общ}
Сахарная промышленность	1 200-4 600	20-70	60
Молочная промышленность	1 000-5 000	50-180	25
Спиртовая промышленность	12 000-25 000	360-1300	25
Пивоваренное производство	600	160	4
Мясная промышленность	900	150	6
Целлюлозно-бумажная промышленность	200-1000	5-20	10-50
Красильное производство	100-800	5-50	10-20
Нефтеперерабатывающая промышленность	1800	300	4
Производство минеральных удобрений	< 100	1500-5000	< 0,1

Из табл. 36 видно, что наряду с предприятиями пищевой промышленности большое содержание азотсодержащих соединений характерно для предприятий по производству минеральных удобрений и нефтеперерабатывающей промышленности. Большим содержанием азота в сточных водах характеризуются также сельскохозяйственные стоки.

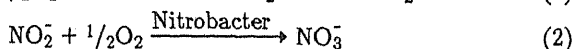
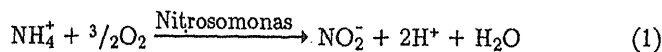
В табл. 37 приведены данные по источникам поступления азотсодержащих соединений в природные воды Италии.

Т а б л и ц а 37. Поступление азота в окружающую среду в Италии

Источник поступления азота	Азот	
	т/год	%
Бытовые стоки	125 988	23,47
Воды для орошения сельскохозяйственных земель	311 441	58,00
Промышленные сточные воды	53 594	9,98
Сточные воды от животноводства	45 900	8,55
В с е г о	536 923	100

Трансформация форм азота осуществляется в результате микробиологических процессов. Так, споровые палочки *Bact.subtilis* (сенная

палочка), *Bact.wesentericus* (картофельная палочка) приводят к аммонификации белков, а уробактерии разлагают мочевины с образованием CO_2 и NH_3 . Нитрифицирующие бактерии рода *Nitrosomonas* окисляют аммиак до нитрита, а бактерии рода *Nitrobacter* окисляют нитриты в нитраты:



Кинетические уравнения, описывающие реакции (1) и (2), имеют вид

$$\frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} = -k_N \frac{[\text{NH}_4^+]}{K_{\text{SN}} + [\text{NH}_4^+]} [X_1],$$

$$\frac{d[X_1]}{dt} = -Y \frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} - k_{dN} [X_1],$$

$$\frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} = -\frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} - k_N \frac{[\text{NO}_2^-]}{K_{\text{SN}} + [\text{NO}_2^-]} [X_2],$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = -Y \frac{d[\text{NO}_2^-]}{dt} + \frac{d[\text{NH}_4^+]}{dt} - k_{dN} [X_2],$$

где $k_N = \mu/Y$ — константа скорости трансформации субстрата (азота), мг субстрата/мг биомассы/сут; μ — константа скорости роста биомассы, сут⁻¹; Y — относительный прирост биомассы, мг биомассы/мг субстрата; K_{SN} — константа насыщения, мг субстрата/л; k_{dN} — константа скорости эндогенного роста биомассы в присутствии азота, сут⁻¹; X — биомасса микроорганизмов.

Некоторые кинетические данные для реакции нитрификации представлены в табл. 38.

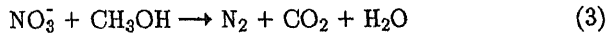
Т а б л и ц а 38. Кинетические параметры процессов нитрификации

Процесс	μ	k_{dN}	K_{SN}	Y	Среда
Nitrosomonas	0,33	-	1,0	0,95	Коммунальный сток
	0,40	-	2,0	0,20	То же
$\text{NH}_3 \rightarrow \text{NO}_2^-$	1,08	-	0,063	-	Искусственный сток
	0,65	1,68	2,59	0,29	Речная вода

Процесс	μ	k_{dN}	K_{SN}	Y	Среда
	0,14	-	-	-	Коммунальный сток
Nitrobacter	1,39	-	22	0,02	Искусственный сток
$\text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO}_3^-$	0,84	-	1,9	0,02	То же
	-	3,99	0,34	0,084	Речная вода

На 1 мг ассимилированного азота образуется $\sim 3 \cdot 10^4$ клеток бактерий, время удвоения их биомассы составляет ~ 1 сут.

В анаэробных условиях происходит микробиологическое восстановление нитратов в процессах денитрификации. В присутствии метилового спирта как донора водорода эту реакцию можно записать в виде



Процесс денитрификации описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$\frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} = -k_{dN} \frac{[\text{NO}_3^-]}{K_{SD} + [\text{NO}_3^-]} \frac{[\text{CH}_3\text{OH}]}{K_{SC} + [\text{CH}_3\text{OH}]} [X_3],$$

$$\frac{d[X_2]}{dt} = -Y \frac{d[\text{NO}_3^-]}{dt} - k_{dN} [X_3].$$

В зависимости от уровня загрязнения сточных вод минеральными формами азота для их очистки используют установки разного типа: изолированные, интегрального (комбинированного) типа и флюидные.

В изолированных системах денитрификация осуществляется в две стадии (рис. 54). На первой стадии происходит аэробная очистка воды, на второй — собственно денитрификация.

В интегральных системах (рис. 55) активный ил, использованный для окисления и нитрификации ("голодный" ил), применяется и для денитрификации.

Подобные схемы можно реализовать на базе существующих сооружений биологической очистки с относительно небольшими затратами.

Принципиально новый подход к осуществлению микробиологических процессов реализуется в реакторах псевдооживленного слоя так

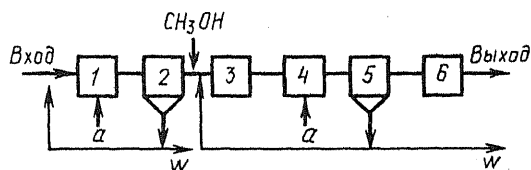


Рис. 54. Схема изолированной системы процесса денитрификации:
 1 — окисление органических компонентов стока и нитрификация органического азота с помощью активного ила; 2 — промежуточный отстойник; 3 — анаэробная денитрификация; 4 — реактор; 5 — вторичный отстойник; 6 — обеззараживание (a — воздух, w — избыточная биомасса микроорганизмов активного ила)

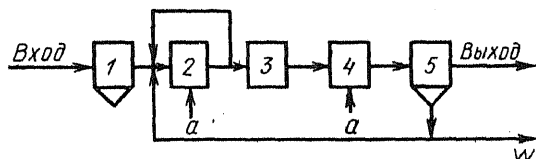


Рис. 55. Схема интегральной системы денитрификации:
 1 — первичный отстойник; 2 — окисление органических веществ в аэротенке и нитрификация; 3 — денитрификация; 4 — реактор; 5 — вторичный отстойник (a — воздух, w — избыточный ил)

называемого флюидного типа (рис. 56). Суть метода заключается в иммобилизации микробальной культуры на поверхности стеклянных или песчаных гранул диаметром 0,5—1 мм и в использовании гидродинамических явлений для осуществления непрерывного биохимического процесса. По мере обрастания гранул биомассой их удельная масса уменьшается и они поднимаются восходящим потоком воды до некоторого уровня, откуда попадают в сепаратор. В сепараторе биомасса отделяется от гранулы. Гранулы возвращаются в реактор, а биомасса утилизируется.

В флюидных установках совмещаются достоинства аэротенка и биофильтра. Большая поверхность твердой фазы позволяет получить концентрацию биомассы на порядок выше, чем в аэротенке, в то время как вследствие подачи очищаемой воды со дна реактора гидравлическое сопротивление в этих установках меньше, чем в биофильтрах. Так, в реакторах флюидного типа денитрификация осуществляется при концентрации биомассы 30—40 г/л. Это позволяет достигать скорости денитрификации 5—10 кгN—NO₃/м³/сут. При содержании в сточной воде 20—40 мгN—NO₃/л такая скорость позволяет уменьшить гидравлическое время удерживания до 3—12 мин.

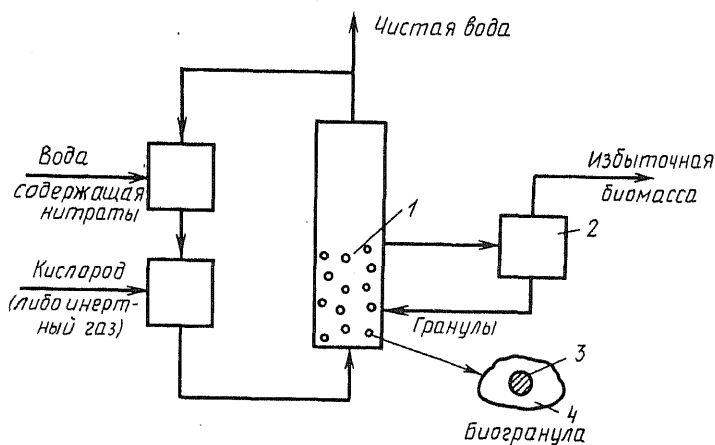


Рис. 56. Схема флюидной установки водоочистки:
1 — реактор; 2 — сепаратор; 3 — гранула; 4 — биомасса

В реакторах флюидного типа много общего с традиционными био-фильтрами в плане преимуществ биопленки — их устойчивости к повышенным температурам, залповым нагрузкам (гидравлическим или по органическому веществу) и к присутствию токсичных веществ.

Сравнение параметров установок биологической очистки приведено в табл. 39.

Т а б л и ц а 39. Сравнение параметров флюидной установки с реакторами обычного типа

Тип реактора	Удельная поверхность, м ² /м ³	Концентрация биомассы, г/л	Нагрузка по органическому веществу, кг ВПК ₅ /м ³ /сут
Проточные фильтры	12-30	-	-
Дисковые биофильтры	40-50	-	-
Флюидная установка:	800-1200		
удаление углерода		12-15	8-16
нитрификация		8-12	
денитрификация		30-40	
Активный ил (аэротенки):	-		

Тип реактора	Удельная поверхность, м ² /м ³	Концентрация биомассы, г/л	Нагрузка по органическому веществу, кг БПК ₅ /м ³ /сут
удаление углерода нитрификация с чистым O ₂		2-3	0,5-1,2
		1-1,5	-
		3-5	1,2-2,4

Реакторы флюидного типа могут с успехом применяться для различных процессов биологической очистки (окисление органического углерода, нитрификация, денитрификация, анаэробные процессы) как городских или промышленных сточных вод, так и для очистки природных вод.

Чередование аэробных и анаэробных условий обработки в процессе биохимической очистки позволяет уменьшить содержание в сточных водах соединений фосфора на 90—95%, а чередование процессов нитрификации — денитрификации снижает содержание азота в высококонцентрированных стоках на 97—99%.

Применение многоступенчатых схем биохимической очистки с дифференцированной микрофлорой и высшей водной растительностью, в том числе при совместном использовании аэробных и анаэробных микроорганизмов, способствует доведению очищенных сточных вод до параметров, допускающих ограниченный контакт с человеком в системах замкнутого водоснабжения промышленных предприятий.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Биологическая очистка производственных сточных вод: Процессы, аппараты и сооружения/Под ред. С.В. Яковлева. — М.: Стройиздат, 1985.

Варежкин Ю.М., Михайлова А.И., Терентьев А.М. Методы интенсификации процесса биологической очистки сточных вод. — М., 1987.

Велихов В., Рахманин Ю.А., Воронов А.В. и др. Методы охраны подземных вод от загрязнения и истощения. — М.: Недра, 1985. — 320 с.

Вольф И.В., Ткаченко Н.И. Химия и микробиология природных и сточных вод. — Л.: Изд-во ЛГУ, 1973. — 234 с.

Воробьева Л.И. Техническая микробиология. — М.: Изд-во МГУ, 1987. — 168 с.

Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И., Штамм Е.В. Экологическая химия сточных вод в условиях МССР. — Кишинев: МолдНИИНТИ, 1986. — 55 с.

Дрыгина Е.С. Анаэробная очистка сточных вод. М., 1987.

Ковалева Н.Г., Ковалев В.Г. Биохимическая очистка сточных вод предприятий химической промышленности. — М.: Химия, 1987. — 160 с.

Луценко Г.Н. Интенсификация процесса анаэробного сбраживания городских сточных вод. — М.: 1988.

Ставская С.С., Удод В.М., Таранова Л.А., Кривец И.А. Микробиологическая очистка сточных вод от поверхностно-активных веществ. — Киев: Наукова думка, 1988. — 183 с.

Тавартниладзе И.М., Клепикова В.В. Очистка сточных вод на биофильтрах. — Киев: Будивельник, 1983.

Химия промышленных сточных вод/Под ред. А. Рубина. — М.: Химия, 1983. — 360 с.

Экологическая биотехнология/Под ред. К.Ф. Форстера, Д.А. Дж. Вейза. — Л.: Химия, 1990. — 384 с.

Юрьев Б.Т. Окислительные каналы для очистки сточных вод. — Рига, 1982.

Яковлев С.В., Воронов Ю.В. Биологические фильтры. — М.: Стройиздат, 1982.

Яковлев С.В., Карюжина Т.А. Биохимические процессы в очистке сточных вод. — М.: Стройиздат, 1980. — 200 с.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И ИНЖЕНЕРНЫЕ МЕТОДЫ ВОДООЧИСТКИ И ВОДОПОДГОТОВКИ

В антропогенном цикле вода, забираемая из природных источников на различные нужды, проходит необходимую очистку или обработку — в зависимости от вида водопользования. При выборе методов очистки решающее значение имеет химический и микробиологический состав природной воды. Особенно высокие требования предъявляются к очистке вод питьевого назначения, от качества которых зависит здоровье населения. С другой стороны, качество поверхностных природных вод находится в зависимости от степени очистки сточных вод. Тем самым вопросы водоподготовки и водоочистки находятся в тесной взаимосвязи.

В основе существующих подходов к проблемам водоочистки и водоподготовки лежат общие физико-химические принципы и сходные инженерные методы их реализации. В идеальном варианте степень очистки сточных вод должна быть достаточной не только для их сброса в природный водоем, но и для повторного использования, вплоть до применения для хозяйственно-бытовых нужд.

§ 11.1. ПОДГОТОВКА ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

В большинстве стран мира в качестве питьевой воды используют воду озер или рек и подземные воды. Как правило, перед подачей этих вод в магистральную сеть их очищают на специальных установках. Цель обработки воды — доведение ее качества до стандарта.

Первым стандартом на качество питьевой воды в Европе был стандарт, принятый в СССР в 1937 г. За прошедший с этого времени период подходы к стандартизации качества воды постоянно совершенствовались. При этом принимались во внимание технические достижения и экономическая целесообразность, но приоритет отводился соблюдению санитарно-гигиенических норм.

Гигиенические принципы оценки качества питьевой воды, положенные в основу отечественного стандарта, аналогичны принципам

стандартов других стран. Они учитывают три группы показателей, обеспечивающих: 1) безопасность воды в эпидемическом отношении; 2) безвредность для здоровья человека ее химического состава; 3) благоприятные органолептические свойства воды.

Во вторую группу стандартных показателей включены регламенты на вещества, присутствие которых в воде обусловлено природными факторами и последствием реакгентной обработки воды на водопроводных станциях. Нормативы для веществ, присутствие которых в воде обусловлено техногенным влиянием на водоемы, в стандарт не включены. Их присутствие в питьевой воде ограничивается пределами, указанными в Санитарных нормах и правилах охраны поверхностных вод от загрязнения.

В настоящее время перечень нормативов химических веществ техногенного происхождения включает более 1300 наименований. Ясно, что контроль всех этих веществ одновременно практически не осуществим. Выбор веществ из перечня для контроля на каждом водопроводе определяется исходя из конкретной ситуации.

В рекомендациях ВОЗ и национальных стандартах ряда стран имеются нормативы для отдельных компонентов промышленных сточных вод, получивших повсеместное распространение в природных источниках (СПАВ, нефтепродукты, цианиды, хром, кобальт и др.). Уровень этих веществ должен контролироваться в каждом случае выбора источника водоснабжения.

Теоретической основой гигиенического нормирования содержания химических веществ в питьевой воде является принцип пороговости токсического эффекта. При этом важным является вопрос, какую степень биологической реакции организма принимать за пороговую. Считается, что за пороговый уровень воздействия должны быть приняты физиологические реакции, имеющие приспособительный, адаптивный характер и свойственные здоровому организму. Их следует отличать от компенсаторных реакций, целью которых является замещение нарушенной функции.

Методическая схема гигиенического обоснования предельно допустимых концентраций (ПДК) химических веществ в водной среде предложена в 1945 г. проф. С.Н. Черкинским. Схемой предусмотрены экспериментальные исследования в четырех направлениях: изучение стабильности вещества в водной среде; исследование его влияния на органолептические свойства воды; исследование токсичности вещества при оральном поступлении в организм (токсикологические исследования на теплокровных лабораторных животных); изучение влияния вещества на санитарный режим водного объекта.

По первому направлению исследования обычно проводят в услови-

ях, ограниченных санитарной практикой. Общепринятой характеристикой стабильности вещества в водной среде является время его полураспада. По этому показателю то или иное вещество может быть отнесено к нестабильным, умеренно стабильным и стабильным.

Целью исследований по каждому из трех остальных разделов схемы гигиенического нормирования является установление пороговой концентрации. В отношении токсического действия необходимо экспериментально установить не только пороговую, но и максимальную недеятвующую (подпороговую) концентрации.

Пороговые концентрации по органолепическому признаку вредности устанавливаются для запаха, вкуса, окраски, способности к пенообразованию.

Изучение токсических свойств вещества с целью гигиенического нормирования — наиболее сложный и трудоемкий раздел схемы. Он проводится в несколько этапов, из которых заключительный — хронический санитарно-токсикологический эксперимент — требует не менее 6 месяцев наблюдения за экспериментальными животными.

Когда известны все пороговые и подпороговые концентрации, их сравнивают и отмечают наименьшую по величине. Эта концентрация предлагается в качестве предельно допустимой, а признак, по которому она рекомендована, назван лимитирующим признаком вредности.

11.1.1. Установки очистки питьевой воды

При решении вопроса о водозаборе питьевого назначения важную роль играет выбор места для строительства водонапорной башни или аналогичного по назначению инженерного сооружения. При этом необходимо учитывать возможность подведения и использования электроэнергии либо, если уровень водопотребителя ниже уровня резервуара с питьевой водой, использовать для ее транспортировки потенциальную энергию воды. Так, для снабжения г. Рима или г. Алма-Аты источником водоснабжения (естественной водонапорной башней) служит горное озеро, расположенное выше уровня города.

Схема очистки воды включает этапы:

1. Забор воды (из озера или реки), который может быть осуществлен под давлением или самотеком.
2. Транспортировка воды (под давлением или самотеком).
3. Собственно очистка воды на установке.

Существуют различные способы обработки воды для отделения содержащихся в воде примесей (табл. 40).

Т а б л и ц а 40. Процессы, используемые для обработки воды

Характер примесей	Процесс, устройство
Грубые примеси	Решетка
Примеси разных размеров	Дробление, гомогенизация
Песок	Пескоотстойник
Масла и жиры	Обезжиривание
Дисперсные частицы	Коагулирование, флокуляция
Щелочи	Седиментация, флотация, фильтрация, нейтрализация кислотами
Кислоты	Нейтрализация щелочами
Тяжелые металлы	Осаждение или ионный обмен
Сульфиды	Осаждение
Легкоокисляемые вещества	Окисление (активный ил, биофильтры, биодиски), анаэробные превращения
Трудноокисляемые вещества	Адсорбция на активном иле, ионный обмен, обратный осмос
Азот	Нитрификация - денитрификация, ионный обмен
Фосфор	Осаждение, ионный обмен
Микроорганизмы	Дезинфекция хлором и другими сильными окислителями
Растворимые соли	Ионный обмен, обратный осмос, электродиализ

Эффективность различных способов очистки воды по некоторым показателям приведена в табл. 41.

Т а б л и ц а 41. Эффективность удаления примесей для различных процессов очистки (%)

Процесс	БПК ₅	ХПК	Бактерии
Тонкая решетка	5-10	5-10	10-20
Хлорирование необработанной воды	15-30	-	90-95
Осаждение	25-40	20-35	25-75
Флокуляция	50-85	40-70	40-80
Фильтрация	50-95	50-80	90-95
Активный ил	55-95	50-80	90-98
Поля аэрации	90-95	70-80	95-98
Хлорирование очищенной воды	-	-	98-99

Комбинируя различные способы обработки, можно добиться любой требуемой чистоты воды, правда, стоимость ее может быть высока. Например, в западных странах стоимость 1 м³ питьевой воды составляет 10–50 центов.

Схема типовой установки для очистки питьевой воды представлена на рис. 57. Установка включает лишь наиболее простые методы обработки воды. Наряду с кондиционированием качества воды до требуемого стандарта важное инженерное требование к установке — возможность изменения скорости подачи воды в широких пределах, поскольку потребность в воде у населения меняется и в течение суток, и от сезона к сезону.

Первая стадия очистки заключается в разделении мусора и грубых взвесей. С этой целью обычно используются решетки 2. После решетки может быть предусмотрен пескоотстойник либо устанавливаются сито или микросита 3 для удаления мелкодисперсного песка. Затем вода поступает в смеситель 5, где смешивается с некоторыми химическими веществами,

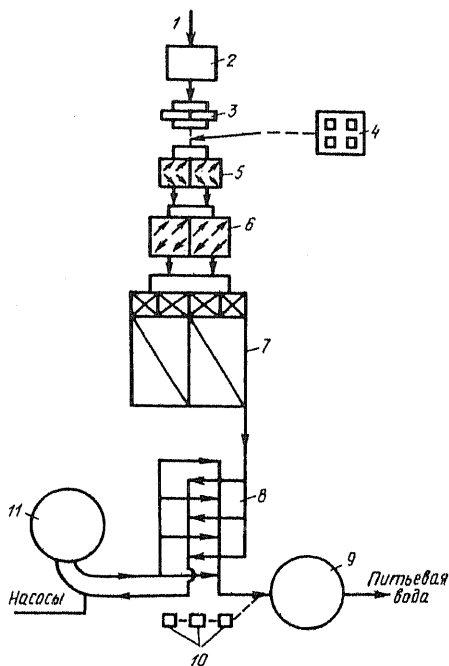


Рис. 57. Типовая схема установки питьевой воды:

- 1 — ввод питьевой воды; 2 — решетка; 3 — микросито; 4 — дозаторы химических веществ; 5 — смеситель; 6 — флокулятор; 7 — отстойник; 8 — фильтр; 9 — 2-й резервуар; 10 — хлораторы; 11 — 1-й резервуар

веществами, поступающими из дозатора 4, и далее в флокулятор 6, где химические реагенты взаимодействуют с содержащимися в воде растворенными и взвешенными веществами. В емкости 7 для осаждения коагулянтов скорость протекания воды должна быть достаточно низка, чтобы успели образоваться хлопья коагулянта и осадок. Полностью хлопья коагулянта осесть не успевают, так что после осаждения воду фильтруют. После фильтрации вода собирается в первом резервуаре 11, из которого подается на повторную очистку с последующим поступлением во второй резервуар 9, откуда и поступает в сеть питьевого водоснабжения. Перед поступлением в резервуар 9 с целью дезинфекции воду хлорируют

или озонируют, обрабатывают пероксидом водорода или УФ-излучением.

Практика эксплуатации системы коммунального водоснабжения показывает, что во многих случаях качество питьевой воды при ее транспортировке по распределительной сети значительно снижается за счет интенсивно протекающих биологических процессов. Это явление характерно для водопроводов как с поверхностными, так и подземными водоисточниками и наиболее ярко проявляется на протяженных водопроводах, в которых вода находится длительное время.

Биологические процессы развиваются в результате проникновения в систему водоснабжения разнообразной микрофлоры. Среди них — железобактерии, сульфатредуцирующая микрофлора, различные гидробионты, невидимые невооруженным глазом компоненты биообрастаний и накопители органического вещества в системе. Кроме того, в воду могут попасть цисты лямблий, колифаги и энтеровирусы — возбудители паразитарных и вирусных инфекций, распространяемых водным путем. Биологические процессы оказывают значительное влияние на санитарно-техническое состояние водопроводной сети и на ухудшение качества питьевой воды.

Развитию биологических процессов в питьевой воде способствует антропогенное загрязнение водоисточников и недостаточная степень обеззараживания воды на станциях водоподготовки.

В свою очередь, процесс обеззараживания может вносить новые токсикологические эффекты. Так, среди веществ, идентифицированных при хроматомасс-спектрометрическом анализе экстрагируемых органических веществ в питьевой воде г. Москвы, большое беспокойство вызывают хлорорганические соединения, составляющие значительную часть обнаруживаемых веществ. Показано, что присутствие большинства этих соединений в питьевой воде обусловлено ее дезинфекцией с помощью хлорирования, а их состав и количество определяются, в частности, временем контакта природной воды с хлором.

Среди хлорсодержащих соединений имеются соединения, обладающие мутагенной и канцерогенной активностью. Так, из 32 городов, обследованных в странах бывшего СССР, в 72% качество питьевой воды не отвечает требованиям ВОЗ по содержанию хлороформа (превышение до 60 раз). Максимальное превышение допустимого содержания тетрахлорэтилена составляло до 4 раз, а тетрахлорида углерода — до 10 раз.

Обследование питьевой воды различных городов по их суммарной мутагенной активности (СМА) выявило значительные колебания этого показателя в разных городах и в различные сезоны года. Как правило, мутагены возникали в процессе водоподготовки и отсутствовали в

исходной воде. Встречаются случаи, правда редкие, когда, напротив, обработка воды на станциях водоподготовки приводила к исчезновению мутагенов, присутствовавших в исходной воде. В большинстве случаев СМА отмечалась в весенне-летний период и практически отсутствовала в осенне-зимний, что указывает на биогенное происхождение мутагенной активности. При этом отмечается увеличение СМА, вызванное нарушением режима хлорирования питьевой воды.

§ 11.2. ПРИМЕНЕНИЕ ХЛОРА, ОЗОНА И ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА В ОБРАБОТКЕ ВОДЫ И ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

Практика последних лет показывает, что в природных водах, включая водоисточники питьевого назначения, возросла концентрация возбудителей заболеваний паразитарной природы, а также возбудителей различных видов эпидемий. Связано это с изменением состава природной водной среды и микробиологическим загрязнением фекальными и бытовыми сточными водами, а также поверхностным стоком с территории населенных мест.

В бытовых сточных водах встречаются различные инфекционные микроорганизмы. Известны случаи массовых заболеваний людей, пользующихся загрязненной водой, вирусным гастроэнтеритом, брюшным тифом, инфекционным гепатитом, лямблиозом, заражения сальмонеллами. Большая часть вспышек инфекции связана с наличием в воде вирусов из желудочно-кишечного тракта человека. Из кишечника и мочевых путей выделяются более 100 видов вирусов, которые могут проходить через систему очистных сооружений и попадать в водоем.

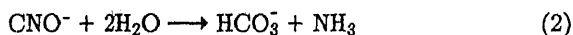
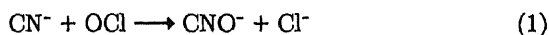
Так, за сутки больной или инфицированный человек выделяет $2 \cdot 10^8$ — $7 \cdot 10^8$ шт. болезнетворных микроорганизмов, в 1 г фекалий содержится в среднем около 2000 тыс. жизнеспособных цист лямблий. Расчеты показывают, что при заражении лямблиозом 1% населения содержание цист в 1 л сточных вод достигает $9,6 \cdot 10^3$ экз. В то же время для заражения человека лямблиозом достаточно порядка 10 жизнеспособных цист лямблий. Имеются данные, что употребление для питья некипяченой городской водопроводной воды в объеме 1,5 л и более за сутки в 42% случаев приводило к заражению лямблиозом. Этот пример показывает, насколько высокие требования должны предъявляться к обеззараживанию питьевой воды, а также сточных вод, вовлеченных в повторное использование в системах замкнутого водопользования.

11.2.1. Хлор как окислительный и обеззараживающий агент

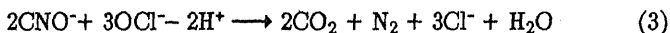
Высокая окислительная способность хлора и некоторых хлорсодержащих производных, таких, как ClO_2 , гипохлориты, позволяет приме-

нять их для очистки сточных вод от органических и некоторых неорганических примесей. Скорость и глубина реакции зависят не только от природы примесей, но и от температуры, pH, концентрации окислителя, времени контакта и т.д. Наиболее эффективно применяются хлор и его производные для очистки сточных вод от цианидов, сероводорода, фенолов, ксантогенатов ($\text{ROS} \begin{matrix} \text{S} \\ \diagdown \\ \text{SNa} \end{matrix}$) и др. Зачастую в качестве катализатора применяется активированный уголь.

В щелочной среде при pH 9–10 разрушение цианидов под действием гипохлорита осуществляется за 1–3 мин по реакциям



При pH 6,6 происходит дальнейшее окисление нетоксичных цианатов:

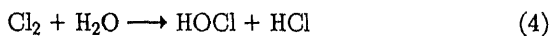


Хлор и хлорная известь широко используются для локальной очистки стоков сульфатцеллюлозных заводов. При этом содержащиеся в воде сернистые соединения взаимодействуют с хлором с образованием различных продуктов.

Хлорирование — один из распространенных методов дезодорации сточных вод. Эффективность хлорирования повышается при одновременном действии УФ-излучения. Введение хлора интенсифицирует процесс фотохимического окисления органических примесей сточных вод в десятки раз, причем эффективность деструктивного окисления органических веществ достигает 95%.

Несмотря на простоту и компактность установок для хлорирования воды, доступность и дешевизну хлора и его производных, применение метода очистки сточных вод активным хлором может иметь лишь ограниченное применение. Связано это с недостаточной глубиной окисления органических примесей (до органических кислот), образованием токсических хлорорганических соединений, необходимостью применения высоких доз активного хлора, высокой токсичностью самого хлора.

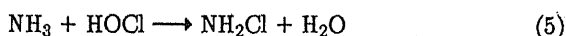
Тем не менее хлор все еще широко используется в обеззараживании воды после биохимической очистки бытовых сточных вод. Более 85 лет хлор был единственным химическим дезинфицирующим средством очистки сточных вод от болезнетворных бактерий и вирусов. Эффективность хлора, точнее — продукта его взаимодействия с водой



как окислителя, связана с высокой реакционной способностью гипохлорита, совмещающего в себе свойства ОН-радикала (акцептор Н) и Cl-атома (хлорирующего агента С—Н-связи).

Для достижения дезинфицирующего эффекта необходимо использовать избыток хлора (иначе не обеспечивается полное обеззараживание сточных вод), однако при этом в водоем поступает избыточное количество свободного хлора. Последний в концентрации $> 0,1$ мг/л оказывает токсическое действие на рыб и другие водные организмы, снижает органолептические и вкусовые качества питьевой воды, обладает сильными корродирующими свойствами.

В настоящее время хлорирование вообще ставится под сомнение. Дело в том, что при хлорировании фульвокислот образуются хлороформ и другие хлорорганические соединения, не безопасные для человека. Кроме того, при наличии в сточных водах аммиака при взаимодействии его с хлором образуются токсичные хлорамины, главным образом NH_2Cl (а также NHCl_2 , NCl_3)



Хлорамины даже в низких концентрациях токсичны для рыб.

Считается, что при обработке городских сточных вод в состав хлорорганических соединений включается всего около 1% от количества введенного хлора, причем образующиеся соединения в основном подвержены биохимическому разложению. В то же время имеются данные, свидетельствующие о низкой эффективности использования хлора для дезинфекции вод, сбрасываемых в водоем. Показано, что эффект обеззараживания с помощью хлора носит кратковременный характер: через 5—7 дней содержание бактерий в водоеме, куда сбрасывались хлорированные воды, восстанавливается до того же уровня, что и при сбрасывании вод без обработки хлором. Очевидно, хлорирование сточных вод, если они не используются сразу после их обработки, нецелесообразно, поскольку в водоеме "лишние" бактерии погибнут и естественным путем, но при попадании в водоем хлорированных соединений возрастает токсичность вод для водной экосистемы. Применение хлора может быть оправдано, и то со многими оговорками, для обработки воды в бассейнах, на станциях питьевого водоснабжения и в замкнутых циклах водопользования.

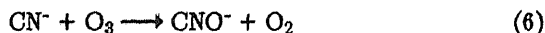
11.2.2. Озонирование воды

В поисках альтернативных путей обеззараживания и очистки сточных вод с применением сильных окислителей большие надежды возлагаются на озонирование вод. В процессе озонирования происходит

одновременное окисление примесей, обесцвечивание, дезодорация, обезвреживание сточной воды и насыщение ее кислородом. Достоинством метода является то, что в воду не вносятся химические реагенты. Хотя применение хлора экономически и технологически предпочтительнее, чем озонирование, но экологически целесообразней применение в качестве окислителя озона.

Метод озонирования, несмотря на дороговизну, имеет ряд преимуществ. Озонирование позволяет разрушать загрязнения, которые не подвергаются окислению хлором или биологическим способом. Сочетание озонирования с другими методами очистки промышленных сточных вод, такими, как УФ-излучение, обработка воды O_3 совместно с H_2O_2 с последующим биологическим окислением частично окисленных и гидроксильированных производных или с реагентным коагулированием, делает озонирование одним из наиболее перспективных методов очистки не только в экологическом, но и в гигиеническом, и в экономическом аспектах. Экономически применение озона оправдано еще и потому, что после озонирования сточных вод необходимо применение гораздо более низких доз коагулянтов, повышаются скорость и глубина очистки, разрушаются токсичные вещества, деструкция которых не достигается другими методами.

Озон может быть использован для очистки сточных вод от цианидов, роданидов, сероводорода, мышьяка и других токсичных веществ. Так, при $pH > 13$ эффективно осуществляется окисление цианида:



Окисление органических веществ озоном может протекать до образования таких промежуточных продуктов, как спирты, альдегиды, кетоны, кислоты, и более глубоко — до CO_2 и H_2O . Однако расход озона при этом существенно возрастает и скорость по ходу процесса очистки резко уменьшается. Для ускорения процессов окисления органических примесей сточных вод озоном используют катализаторы, например соединения меди.

При использовании озона в очистке сточных вод ставится задача управления процессом очистки таким образом, чтобы минимизировать затраты озона при достижении максимального эффекта. При решении этой задачи первостепенное значение имеют кинетические закономерности процесса озонирования.

При очистке многокомпонентных стоков начальная брутто-скорость очистки пропорциональна концентрации O_3 и величине ХПК. После удаления 50—75% легкоокисляемых органических веществ скорость окисления оставшихся загрязнителей резко падает. Как правило, при

озонировании бытовых стоков наиболее интенсивно процесс протекает в первые 20—30 мин, после чего скорость процесса лимитируется способностью озона вступать в реакцию с трудноокисляемыми соединениями. Увеличение времени озонирования приводит к значительному повышению удельного расхода озона.

Дозы озона, обеспечивающие полное окисление органических соединений до CO_2 и H_2O , достигают значительных величин. Например, для полной деструкции фенола ($\text{ХПК} = 2,38 \text{ мг } \text{O}_2/\text{мг}$) требуется $7,14 \text{ мг } \text{O}_3/\text{мг}$ или 14 моль O_3 на 1 моль фенола. Проводить такой процесс на практике экономически не выгодно.

Тем не менее озон применяется для деструктивного окисления органических веществ в сточных водах целлюлозно-бумажных производств, для разрушения хлорированных углеводов, для очистки стоков от фенолов, нефтепродуктов, СПАВ, нитросоединений, тетраэтилсвинца, канцерогенных веществ, циан- и ртутьсодержащих соединений, для доочистки биологически очищенных бытовых сточных вод. Кроме того, озон может использоваться для очистки природных вод от гумусовых веществ, от продуктов отмирания сине-зеленых водорослей и загрязняющих веществ (фенолов, нефтепродуктов, пестицидов). Обычно O_3 применяют для подготовки питьевой воды.

Большое значение имеет использование озона для деструкции пестицидов. Особенно он эффективен при окислении таких токсичных пестицидов, как дихлофос, метафос, севин и др. Продуктами окисления этих соединений являются либо нетоксичные вещества, либо CO_2 . Например, дихлофос медленно разрушается под действием H_2O_2 и УФ-излучения, а при взаимодействии с хлором образует высокотоксичные хлорпроизводные. В то же время это соединение легко обезвреживается озоном при ничтожных дозах окислителя ($0,2 \text{ мг } \text{O}_3/\text{мг}$). Севин устойчив по отношению к перманганату калия, оксиду марганца и H_2O_2 , тогда как при расходе $0,5 \text{ мг } \text{O}_3/\text{мг}$ достигается полное разложение вещества.

Озон получается относительно просто. Обычно применяется метод пропускания воздуха или кислорода через электрический разряд высокого напряжения (5000—25 000 В). Производительность такого озонатора в зависимости от его размеров — от 10 г до 10 кг озона в час. Имеются разработки озонаторов производительностью до 100 кг $\text{O}_3/\text{ч}$.

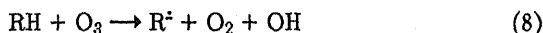
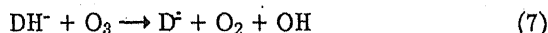
Существующие способы озонирования имеют низкие показатели по использованию окислительного потенциала озона. При озонировании основные эксплуатационные затраты связаны с расходом электроэнергии на получение озона: в современных озонаторах расход электро-

энергии составляет 23 кВт·ч/кг, тогда как на получение хлора идет 1,46 кВт·ч/кг.

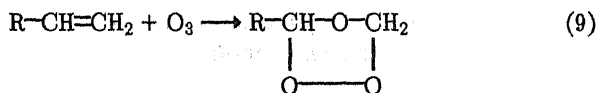
Озон, представляя собой модификацию кислорода, тем не менее сильно от него отличается. Он интенсивно окрашен, диамагнитен, токсичен и взрывоопасен. Предельно допустимая концентрация его в воздухе рабочей зоны — 0,0001 мг/л. Реакции, в которых участвует озон, обычно протекают быстро, в то же время растворимость у озона, как и у кислорода, очень низка и зависит от температуры. С ростом температуры увеличивается скорость разложения O_3 в воде. Все это создает трудности для экспериментального изучения кинетики и механизмов процессов окисления с участием O_3 .

Окислительное действие озона связано с протеканием процессов двух типов: прямого молекулярного взаимодействия с веществом и через промежуточные свободные радикалы (см. § 7.6).

Озон реагирует с донорами H и насыщенными органическими соединениями с образованием свободных радикалов:



При наличии у органического соединения двойной связи озон присоединяется к ней с образованием реакционноспособных озонидов:



При взаимодействии O_3 с ароматическими соединениями, в частности с бензолом, гидролитическое расщепление образующегося озонида приводит к получению глиоксаля, глиоксалевой и щавелевой кислот.

Низкая растворимость в воде приводит к потере 20–30% O_3 , что значительно загрязняет воздушную среду. Эффективность применения озона при очистке сточных вод повышается в присутствии активированного угля за счет увеличения времени контакта разрушаемых примесей с озоном.

С целью увеличения эффективности озонирование используют в сочетании с другими окислителями. Такое сочетание не только повышает эффективность очистки сточных вод, но и снижает расход окислителей. Эффективность таких редокс-систем с использованием озона повышается за счет введения в раствор гетерогенных и гомогенных катализаторов. По-видимому, в таких системах озон выступает как источник свободных радикалов, а редокс-партнер совместно с O_2 уча-

твует в реакциях продолжения цепи при реализации радикально-цепного механизма окисления органических веществ.

Все большее применение находят редокс-системы с озоном для очистки сточных вод животноводческих ферм аграрно-промышленных комплексов. Сочетание O_3 с H_2O_2 позволяет эффективно очистить сточные воды одновременно от фенолов, роданидов и акрилатных производных. Степень очистки сточных вод от тетраэтилсвинца в присутствии диоксида марганца выше, чем в его отсутствие, и расход O_3 при этом значительно сокращается.

Совместное озонирование и хлорирование гумусовых веществ сопровождается их деструкцией до более простых соединений, вплоть до CO_2 .

Эффективно применение озона в сочетании с биологической очисткой. При этом озонирование используется как промежуточная стадия для частичной окислительной деструкции и гидроксирования соединений, не поддающихся биохимическому окислению. Такой технологический прием призван повысить эффективность биохимической очистки и снизить расход O_3 . В этой связи к недостаткам озона в качестве окислителя следует отнести его взаимодействие с содержащимися во многих видах промышленных сточных вод аммонийными соединениями. Очистка от этих соединений эффективно осуществляется биологическими методами. При использовании же озона для предочистки таких вод значительная часть его бесполезно расходуется на окисление аммонийных соединений.

11.2.3. Пероксид водорода как экологически чистый окислитель

По сравнению с озоном пероксид водорода обладает рядом преимуществ: он хорошо растворим в воде, устойчив в растворе в широком диапазоне pH и температур, позволяет осуществлять высокоселективное окисление различных примесей сточных вод при подборе условий проведения процесса, может инициировать неспецифические радикальные процессы окисления с участием радикалов OH. Плюс к этому высокая стабильность по сравнению с другими окислителями, сравнительная простота аппаратного оформления процессов окисления с участием H_2O_2 , отсутствие токсичности; остаточный пероксид водорода способствует процессам последующей аэробной биологической очистки и благоприятно сказывается на состоянии водных экосистем.

В силу своих технологических преимуществ пероксид водорода получил широкое распространение в зарубежной практике очистки промышленных сточных вод. В настоящее время он применяется для

очистки многих видов сточных вод различных отраслей промышленности, в том числе таких крупнотоннажных, как горнодобывающая, машиностроительная, химическая, целлюлозно-бумажная, легкая и др.

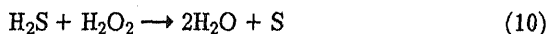
Широкому применению H_2O_2 в технологии очистки промышленных сточных вод в нашей стране препятствуют сравнительно высокая его стоимость и дефицитность.

Пероксид водорода может эффективно использоваться для очистки сточных вод как от неорганических, так и органических соединений (А.А. Селюков, А.И. Тринько, 1988).

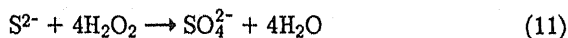
Наиболее эффективно под действием H_2O_2 окисляются соединения серы, в частности сероводород и растворимые сульфиды, являющиеся распространенными загрязнителями бытовых и промышленных вод.

Сероводород является побочным продуктом многих промышленных процессов, таких, как производство целлюлозы, переработка нефти, дубление кожи, коксование угля и т.д. Кроме того, сероводород образуется в бытовых сточных водах при возникновении анаэробных условий. При ограничении доступа воздуха к сточным водам свободный кислород быстро расходуется микроорганизмами, которые далее извлекают кислород из растворенных солей. Первыми разрушаются нитриты, затем нитраты и сульфаты. Этот процесс приводит к образованию аммиака и сероводорода.

При значениях рН, близких к нейтральным ($\lesssim 8$), что обычно встречается в бытовых сточных водах, сероводород в течение 15–60 мин окисляется пероксидом водорода до элементарной серы:

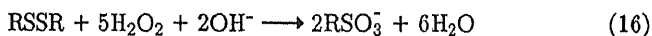
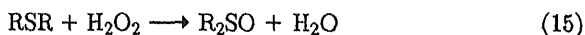
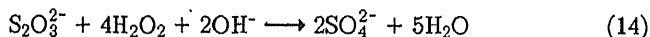
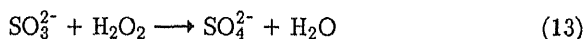


В щелочной среде сульфиды окисляются до серной кислоты:

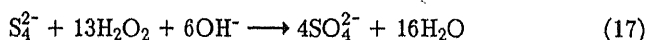


По отношению к сероводороду и сульфидам пероксид водорода является селективным окислителем. Эта селективность обусловлена относительно быстрым протеканием реакции окисления соединений серы и химической инертностью пероксида водорода по отношению к аммонийным и другим органическим соединениям, обычно встречающимся в сточных водах. Это выгодно отличает H_2O_2 от других окислителей.

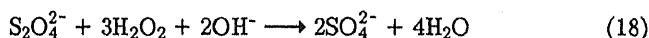
С помощью H_2O_2 могут быть легко окислены различные меркаптаны (RSH), сульфиты (SO_3^{2-}), тиосульфаты ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$), диалкилсульфиды (RSSR) и диалкилдисульфиды (RSSR), присутствующие обычно в сточных водах производства целлюлозы, нефтеочистки и др.:



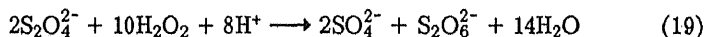
Кроме того, пероксид водорода эффективно окисляет полисульфиды (S_4^{2-}), использующиеся в качестве наполнителей, связующих добавок и в качестве инсектицидов:



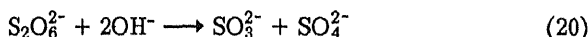
а также дитиониты ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$), применяемые в текстильных процессах крашения и при отбелке целлюлозы, соли, сахара и др. В щелочной среде при 20°С окисление $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ до сульфата протекает за 20 мин по реакции



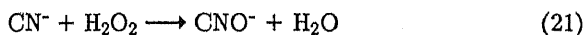
В кислом растворе возможно образование дитионатов ($\text{S}_2\text{O}_6^{2-}$)



которые устойчивы к окислению, но при нагревании в щелочном растворе разлагаются на смесь сульфитов и сульфатов:



Кроме того, пероксид водорода используется для очистки воды от цианидов, нитритов, нитрилов и ряда других соединений азота. Наиболее широкое применение находит H_2O_2 для разрушения цианидов в сточных водах металлургии, гальванических производств и химической промышленности:

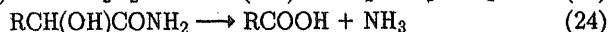
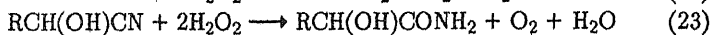
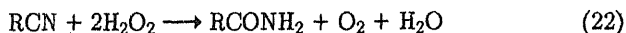


Реакция протекает при pH 9–10, ускоряется при повышении температуры (до 50°С) и в присутствии ионов меди (5–10 мг/л), а также бромид-ионов в качестве катализаторов.

Эффективность очистки сточных вод, содержащих цианиды, может быть значительно повышена путем обработки их пероксидом водорода в присутствии озона (1:1), при использовании H_2O_2 в сочетании с

формальдегидом, а также в присутствии элементарной серы или соединений, способных реагировать с пероксидом с образованием серы. Окисление цианидов пероксидом водорода значительно ускоряется при одновременном воздействии УФ-излучения при pH 9–12.

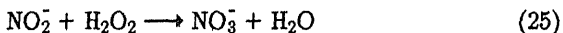
Органические цианиды (нитрилы) и циангидрины, характерные для сточных вод производств акрилонитрила, метилметакрилата и ацетонитрила, также эффективно окисляются пероксидом водорода:



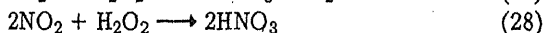
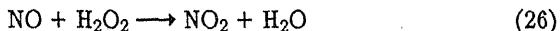
Реакции протекают быстро в щелочной среде при повышенной температуре.

Преимуществом обработки сточных вод, содержащих цианиды, пероксидом водорода над широко используемыми для этой цели производными хлора является эффективное окисление при относительно низких значениях pH и возможность обработки высоких концентраций без опасности выделения таких токсичных соединений, как хлорциан. Возможность обработки при более низких значениях pH важна при очистке больших количеств низкоконцентрированных сточных вод, где основные затраты приходится на реагенты для регулирования pH.

Пероксид водорода используется также для очистки сточных вод процессов вулканизации резины, нитрования, тепловой обработки металлов от нитритов (при pH 2–5):

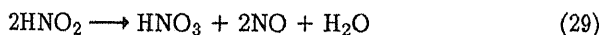


За рубежом пероксид водорода широко используется в мокрой очистке газов, в том числе для обезвреживания соединений типа NO_x . Основными источниками выделения оксидов азота (см. п. 4.5.3) являются производство азотной кислоты, нитрование органических соединений (производство взрывчатых веществ, красителей, пластмасс), высокотемпературное горение топлива и термическая обработка металлов. В водном растворе оксиды азота окисляются пероксидом водорода по уравнениям

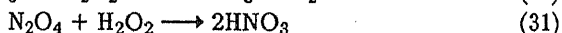
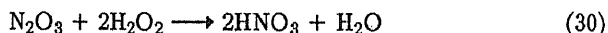


В действительности механизм сложен, предполагается, что проме-

жуточным продуктом является азотистая кислота, которая в воде разлагается:



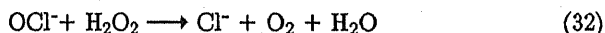
При окислении NO в качестве промежуточных продуктов образуются также N_2O_3 ($\text{NO} + \text{NO}_2$) и N_2O_4 ($\text{NO}_2 + \text{NO}_2$). Эти соединения быстро реагируют с H_2O_2 по уравнениям



Пероксид водорода способен непосредственно окислить азотистую кислоту в азотную, что является одним из преимуществ этого окислителя. Эффект очистки газов от монооксида азота составляет 85—95%, а от диоксида — 95—99,9%. Все другие известные способы мокрой очистки газов от оксидов азота менее эффективны.

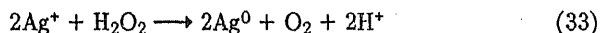
Пероксид водорода служит также эффективным реагентом для очистки сточных вод от активного хлора. Хлор в различных формах присутствует во многих промышленных сточных водах и обычно используется для обеззараживания сточных вод перед сбросом в водоемы. Содержание хлора особенно высоко в сточных водах хлорных заводов и водах тепловых электростанций, использующих его для борьбы с обрастаниями в охладительных системах.

Пероксид водорода взаимодействует со всеми формами свободного хлора, но скорость реакции зависит от рН. Хлор и хлорноватистая кислота реагируют медленно, гипохлорит — очень быстро. Поэтому дехлорирование пероксидом водорода должно проводиться при рН 7—9, где гипохлорит-ионы являются преобладающей формой активного хлора:

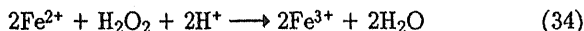


Реакция заканчивается за несколько минут.

Пероксид водорода может использоваться и для очистки от соединений тяжелых металлов. Так, в сточных водах фотопромышленности, цехов гальванических покрытий, в отходах добычи и обогащения руд присутствуют соединения серебра. В форме свободных ионов серебро токсично для микроорганизмов, поэтому присутствие серебра в сточных водах, поступающих на биологическую очистку, нежелательно. При обработке таких сточных вод пероксидом водорода в кислой среде ионы серебра восстанавливаются до металлического состояния:



Ионы двухвалентного железа, являющиеся типичными примесями различных категорий сточных и природных вод, легко окисляются H_2O_2 по реакции



Перманганат легко разрушается пероксидом водорода при очистке вод от Mn(VII) . В кислой среде ($\sim 10^{-2}$ М H_2SO_4) реакция протекает по стехиометрическому уравнению:

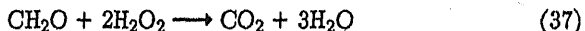


Эта реакция обычно используется для определения концентрации растворов H_2O_2 . Катализатором ее служит MnO_2 , поэтому рекомендуется первую каплю MnO_4^- добавить в титруемый раствор пероксида до закисления его серной кислотой.

Аналогичным образом соединения хрома (VI), содержащиеся в сточных водах гальванических цехов и предприятий кожевенной промышленности, восстанавливаются при $\text{pH} < 3,5$ до Cr(III) :



Пероксид водорода используется и для очистки сточных вод от некоторых органических соединений. Так, в сточных водах текстильной промышленности, производстве строительных материалов и органических растворителей присутствует формальдегид. Окисление формальдегида пероксидом водорода протекает быстро, причем образующаяся муравьиная кислота окисляется далее до CO_2 :



Окисление до кислоты протекает за 10 мин, после чего реакция замедляется. Реакция ускоряется в присутствии катализаторов — платинированного графита, палладия. Особенно эффективно реакция протекает при повышении температуры до 50°C и выше. При окислении высоких концентраций формальдегида совместно с другими органическими веществами предложено в качестве катализатора использовать активированный уголь при температуре 240°C .

Алифатические спирты (включая метанол) и карбоновые кислоты (за исключением муравьиной), а также жирные спирты эффективно окисляются пероксидом водорода лишь в присутствии катализаторов, главным образом ионов железа (реактив Фентона), иницилирующими распад H_2O_2 на OH -радикалы. При использовании реактива Фентона

за 3 ч при комнатной температуре достигаются следующие эффекты очистки спиртов (при исходной концентрации общего органического углерода 255—275 мг/л): метанол — 98%, этанол — 52, пропанол — 67, бутанол — 66; кислот (365—445 мг С/л): муравьиная — 98%, уксусная — 36%, пропионовая — 60%.

Низкомолекулярные карбоновые и оксикарбоновые кислоты эффективно окисляются пероксидом водорода под действием УФ-излучения (рН 1—7). При этом достигается снижение ХПК стока с 3200 до 60 мг/л.

Среди наиболее распространенных компонентов промышленных сточных вод находятся различные фенолы. Они присутствуют в стоках процессов коксования угля, нефтеочистки, металлургии, фотопромышленности, различных химических производств и др. Реакции окисления фенолов пероксидом водорода протекают эффективно в широком диапазоне температур и концентраций. В качестве продуктов окисления фенола первоначально образуются гидрохиноны и катехины, которые затем окисляются до соответствующих хинонов и далее до дикарбоновых кислот, в конечном итоге до CO_2 . В качестве катализаторов при рН 3—4 используют соли железа (II), а также порошкообразные или гранулированные железо и медь либо марганцевый катализатор, получаемый нанесением на силикагель соединений марганца.

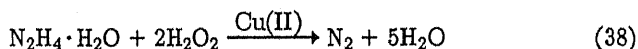
Окисление хлорфенолов и диметилфенолов пероксидом водорода протекает в присутствии катализаторов — солей железа (II) или железа (III) — более эффективно, чем окисление простых фенолов.

Глубокое окисление фенолов при концентрациях ≤ 100 мг/л достигается применением H_2O_2 совместно с УФ-излучением.

Гидрохинон является компонентом отработанных фотографических растворов, сточных вод производств резины и различных органических продуктов. В присутствии соединений железа при рН 4—6 он окисляется за несколько минут до смеси двухосновных кислот (малеиновая и др.), которые затем окисляются до CO_2 .

Реактив Фентона, а также совместное действие H_2O_2 и УФ-излучения эффективно разрушают ПАВ, присутствующие в различных видах промышленных сточных вод. В качестве катализаторов наряду с солями железа используются соли меди (II).

При очистке сточных вод производства гидразингидрата используют пероксид водорода с ионами меди в качестве катализатора:



лей. Большинство красителей, применяемых в текстильной промышленности, может практически в неизменном виде проходить через установки биохимического окисления. При использовании H_2O_2 для разрушения красителей (включая дисперсные) в качестве катализатора используются реактив Фентона или соли меди.

Применение H_2O_2 совместно с ионами железа (II, III) позволяет при pH 3–5 окислять 30–65% органических примесей бытовых сточных вод до CO_2 . При обработке сточных вод пероксидом водорода в присутствии солей меди и железа значительно снижается ХПК воды. При окислении пероксидом водорода органических компонентов сточных вод в качестве катализатора используется также продукт спекания солей Co (III) с активированным древесным углем.

В промышленности H_2O_2 получают различными методами, главным образом при окислении кислородом изопропилового спирта с последующим каталитическим гидрированием образующегося ацетона. Разработан способ производства H_2O_2 , основанный на каталитическом окислении алкилантрахинонов с последующим гидрированием хинонов на Pt-, Pd-, алюмосиликатных катализаторах. Известен также метод электрохимического синтеза H_2O_2 на основе процесса катодного восстановления кислорода. Затраты на получение 1 кг H_2O_2 (100%) составляют сейчас 10 кВт·ч электроэнергии. В новых разработках затраты снижены до 4,5 кВт·ч, что намного ниже, чем затраты на производство O_3 , хотя и несколько выше, чем на производство Cl_2 (см. выше). В то же время, учитывая разность молекулярных масс H_2O_2 и Cl_2 в расчете на окислительный эквивалент, стоимость H_2O_2 приближается к стоимости активного хлора.

Эффективность окислительного действия пероксида водорода связана с тем, что молекулу H_2O_2 можно рассматривать как димер OH-радикала, который сравнительно легко распадается на радикалы OH. Реализация условий для наиболее эффективного разложения H_2O_2 на OH-радикалы и создает предпосылки для глубокой деструкции практически любых органических соединений.

Городские сточные воды несут в себе множество легкоокисляемых веществ, в том числе и веществ, обладающих восстановительными свойствами, а также ионы металлов переменной валентности — потенциальные катализаторы процессов окисления.

При наличии в стоке веществ-восстановителей наряду с окислением LFe (II) кислородом воздуха (акваион железа (II) окисляется кислородом крайне медленно, процесс резко ускоряется при образовании хелатных комплексов с полидентатными кислородсодержащими лигандами типа ЭДТА, лимонной и винной кислот) будет происходить восстановление Fe (III). В этом случае реализуется циклический механизм

окисления легкоокисляемых веществ сточных вод с попеременным окислением — восстановлением ионов железа.

При добавке в такой аэрированный сток пероксида водорода он будет распадаться на радикалы, инициируя цепные радикальные процессы сопряженного окисления легко- и трудноокисляемых органических веществ с вовлечением растворенного кислорода. Разложение H_2O_2 в сточной воде сопровождается уменьшением ХПК. В пересчете на мг O_2 /л в коммунально-бытовых сточных водах величина ХПК изменяется примерно в 10 раз больше, чем распадается H_2O_2 . Таким образом, относительно небольшие добавки H_2O_2 могут использоваться как инициаторы радикальных процессов очистки сточных вод.

Смешение стоков, содержащих вещества восстановительной природы (это могут быть и газовые выбросы), с другими стоками, содержащими трудноокисляемые соединения, в присутствии H_2O_2 и ионов металлов будет способствовать радикальному окислению этих соединений.

В отсутствие дополнительных внешних воздействий процесс сопряженного окисления легко- и трудноокисляемых веществ тормозится по мере исчерпания веществ-восстановителей или деструкции лигандов, активирующих ионы железа. Эта трудность устраняется при использовании для разложения H_2O_2 УФ-излучения.

Под действием УФ-излучения происходит распад H_2O_2 на радикалы OH:



При этом пероксид водорода добавляют в сточную воду несколько больше, чем в стехиометрических количествах ($H_2O_2/XПК \geq 2,1$). При значении ХПК 400 мг O_2 /л на полную очистку 1000 м³ сточной воды расходуется 0,8 т H_2O_2 (в расчете на 100%).

Снижение расхода H_2O_2 (1,75 ХПК) достигается при применении импульсного УФ-излучения с добавками в раствор одновременно H_2O_2 и ионов железа.

11.2.4. Фотохимическая и радиационно-химическая очистка воды

В практике очистки, обеззараживания и дехлорирования сточных вод все большее применение находит УФ-излучение. Так, УФ-излучение эффективно разрушает ксантогенаты, крезолы, нефтепродукты, циклогексанол, гексацианоферраты и другие соединения. Особенно эффективное действие оказывает УФ-излучение на очистку аэриру-

емых сточных вод в присутствии ионов железа при pH 2—4, когда фотолиз FeOH^{2+} служит источником OH -радикалов.

Инициирование окислительных процессов УФ-излучением при очистке промышленных сточных вод от трудноокисляемых загрязняющих веществ позволяет значительно повысить степень очистки, расширить диапазон методов деструктивного окисления сточных вод. Экологические преимущества таких методов очевидны, так как практически не вносятся дополнительные загрязнения, а продукты частичного окисления и гидроксирования ксенобиотиков, как правило, имеют повышенную лабильность в плане биodeградации, чем исходные вещества.

При воздействии УФ-излучения на многокомпонентный коммунально-промышленный сток в воде осуществляется множество фотохимических превращений с образованием свободных радикалов и других реакционноспособных частиц (см. § 7.4 и 7.6). Происходит и интенсивное образование H_2O_2 . Присутствие в воде O_2 и примесей ионов меди и железа способствует возникновению радикальных реакций с вовлечением в процесс окисления трудноокисляемых веществ. Вследствие этого разрушается значительная часть ароматических и трудноокисляемых соединений (понижается ХПК), сток становится биохимически легче усваиваемым. Сочетание УФ-излучения сточных вод, особенно с одновременными добавками H_2O_2 в условиях аэрации, с последующей биохимической очисткой позволяет значительно улучшить функциональное состояние активного ила и параметры очистки стока, а также интенсифицировать процесс (увеличить на 20—30% пропускную способность очистных сооружений без существенных капитальных затрат).

Пока что широкое применение УФ-излучения находят лишь при бактерицидной обработке природных и сточных вод, прошедших биологическую очистку. В то же время преимущества этого способа, особенно в сочетании с H_2O_2 , по сравнению с озонированием очевидны.

Для стерилизации сточных вод, прошедших биологическую очистку, помимо ультрафиолета используется также ионизирующее излучение, являющееся источником свободных радикалов OH , O_2^- . Прошедшие радиационную обработку биологически очищенные сточные воды обладают всем комплексом свойств, делающих ее пригодной для использования в теплоотводящих водооборотных системах. В качестве источников излучения применяют γ -изотопы ^{60}Co , ^{137}Cs , а также ускорители электронов.

Эффективно применение радиационного метода очистки сточных

вод при окислении таких примесей, как цианиды, фенолы, ПАВ при концентрации загрязняющих веществ 10^{-3} — 10^{-2} М.

Радиационно-химическая очистка, как и УФ-облучение, успешно сочетается с последующей биохимической очисткой сточных вод.

§ 11.3. МЕТОДЫ ЛОКАЛЬНОЙ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Промышленные сточные воды зачастую биологическим путем не очищаются, в связи с чем существенное значение имеет их локальная физико-химическая обработка до сброса в общегородской коллектор.

Наиболее рациональная схема очистки промышленных сточных вод заключается в предварительной локальной очистке их на предприятиях от специфических примесей и дальнейшем смешении с хозяйственно-бытовыми сточными водами. При этом для каждого вида локальных сточных вод и для разных видов загрязнений существуют свои способы наиболее эффективной очистки. Наряду с природоохранным эффектом очистка сточных вод зачастую имеет и экономическую целесообразность, особенно в тех случаях, когда со стоками теряются и выносятся в водоем ценные продукты.

Ясно, что очистка сточных вод должна, где это возможно, сочетаться с утилизацией ценных отходов, т.е. вновь возвращаемся к идее безотходного производства.

Биохимические методы, а также методы окислительной деструкции загрязняющих веществ были подробно рассмотрены выше. Остановимся более подробно на очистке сточных вод от взвешенных частиц, от растворенных неорганических и органических примесей (схема 6).

11.3.1. Механические способы обработки сточных вод

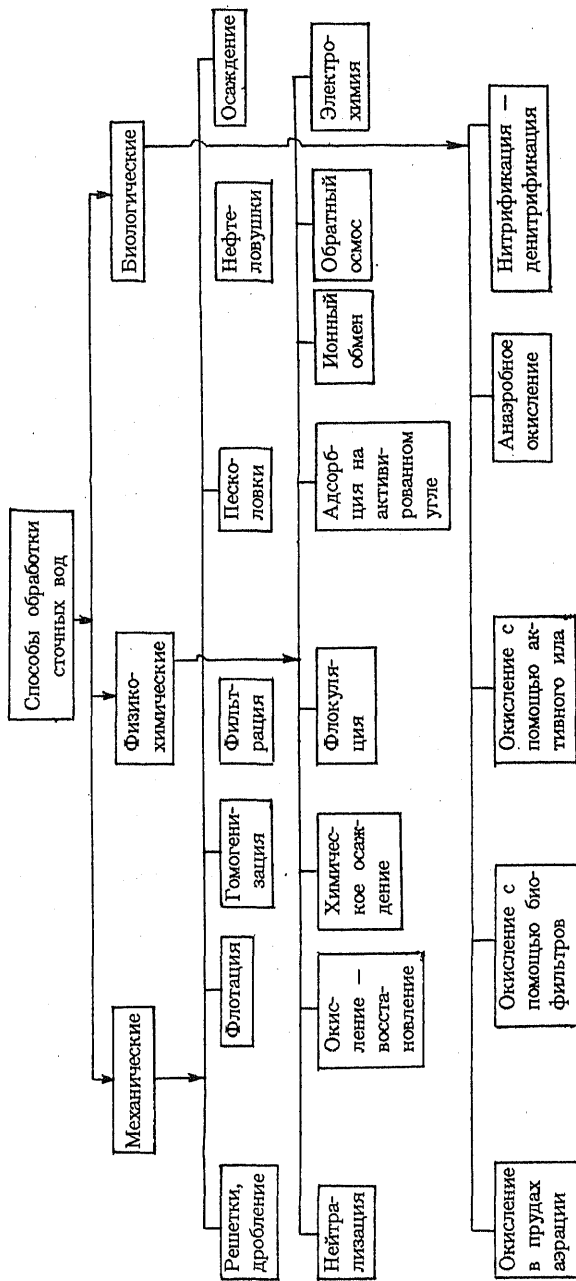
Эти методы применяются в основном для очистки от суспензированных и эмульгированных примесей при осветлении сточных вод.

Взвеси сточных вод состоят, как правило, из полидисперсных частиц, скорости осаждения которых различны.

Механические методы применяют главным образом для очистки от грубодисперсных примесей. Достигается эта очистка за счет отстаивания в отстойниках периодического или непрерывного действия. Наиболее распространены пескоотстойники для отделения песка (песколовки), а также первичные и вторичные отстойники сооружений биологической очистки.

Песколовки могут быть двух типов, различающихся по принципу осаждения песка: под действием силы тяжести или центробежной силы. Эти установки удаляют песок с размером частиц 0,15—

С х е м а 6. Способы обработки сточных вод



0,20 мм. Для таких частиц скорость потока воды можно поддерживать в интервале 0,3—0,4 мс⁻¹. Установки удаляют 0,01—0,1 м³ песка на 1000 м³ сточных вод.

Осаждение взвешенных частиц производится в отстойниках. На станциях биологической очистки первичный отстойник служит в качестве осадителя взвешенных частиц размером 10—50 мкм, вторичный — для осаждения активного ила. На рис. 58 приведены кривые осаждения взвешенных частиц и уменьшения ХПК в первичном отстойнике в зависимости от времени удерживания сточной воды в отстойнике. Видно, что по прошествии 2—3 ч эффективность осаждения резко снижается. В реальных очистных сооружениях время пребывания сточных вод в отстойнике не превышает 5—6 ч. При большем времени контакта отстойник превращается, по сути, в септикгенк (см. п. 10.3.2).

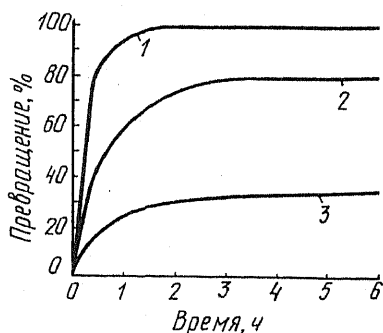


Рис. 58. Кривые осаждения (1, 2) и уменьшения БПК₅ (3) в зависимости от времени гидравлического удерживания воды в отстойнике

Другой способ очистки от грубодисперсных примесей — флотация: перенос веществ из жидкости на ее поверхность с помощью пузырьков газа. Комплексы частица — пузырек газа всплывают и затем удаляются с поверхности воды. В зависимости от методов получения газовых пузырьков в воде на практике используют несколько способов флотационной очистки сточных вод: 1) механическое дробление воздуха с помощью турбин, форсунок, пористых пластин и т.д.; 2) образование пересыщенных растворов воздуха в воде — создание вакуума либо, напротив, предварительное насыщение воды воздухом под давлением; 3) электрофлотация — образование пузырьков газа при электролизе воды.

Прочность комплекса частица — пузырек газа, определяемая силами поверхностного натяжения на границе раздела частица — воздух — вода, выше для гидрофобных частиц.

Различают также ионную флотацию, основанную на способности неорганических ионов образовывать с ПАВ гидрофобный продукт, который затем сорбируется на межфазовой поверхности газ — жидкость.

Удаление частиц из флотационной установки происходит в виде пенного продукта. Особенности данной установки являются необхо-

димось обеспечения в ней высокой степени аэрации пульпы, быстрый сьем большого количества пены, тонкое диспергирование пузырьков газа по всему объему очищаемой жидкости. Флотационный метод рекомендуется не только для очистки, но и для извлечения из сточных вод ценных продуктов.

Распространенным способом очистки воды от грубодисперсных примесей является ф и л ь т р о в а н и е, особенно необходимое при повторном использовании сточных вод в технологических процессах и в системах оборотного водоснабжения. Применяют фильтры с фильтрующей перегородкой или с зернистой загрузкой. В качестве загрузки обычно используют мелкий гравий, кварцевый песок или природные глинистые минералы, например клиноптилолит, обладающий сравнительно большой поверхностью абсорбции (до $40 \text{ м}^2/\text{г}$) и высокими ионообменными свойствами, вследствие чего способен очищать воду от ионов аммония.

Извлечение взвешенных частиц из воды и их закрепление на зернистой фильтрующей загрузке происходят за счет сил прилипания. При этом возможно проскакивание взвешенных частиц в фильтрат. При ухудшении качества фильтра или при увеличении гидравлического сопротивления проводят промывку загрузки фильтра, что обычно достигается за счет создания противотока чистой (фильтрованной) воды.

Фильтровальные перегородки используют обычно в системах динамической фильтрации, когда вследствие тангенциального движения фильтрующей поверхности относительно воды происходит смыв с нее твердых частиц. Обычно применяют вращающиеся горизонтальные барабаны с металлическими сетками и диаметром отверстий 20—60 мкм (микрофильтры). Чем выше содержание в воде взвешенных частиц, тем выше должна быть скорость вращения сетки. Принцип действия такой фильтровальной установки показан на рис. 59.

Развитие динамических способов фильтрации связано с применением мембранных методов (ультрафильтрация), позволяющих значительно увеличить поверхность раздела жидкость — фильтрующая поверхность. Метод ультрафильтрации в ряде случаев оказывается экономически выгодней, чем обратноосмотический (см. п. 11.3.2), за счет использования гораздо меньших давлений (0,2—1 МПа).

Другое перспективное направление — применение фильтрационных установок флюидного типа (см. п. 10.3.3). Оказывается, при подаче очищаемой воды снизу вверх по мере прохождения сточной воды через фильтрующую загрузку достигается практически такой же эффект фильтрации, как и при продавливании сточной воды сверху. Однако в установке флюидного типа гидравлическое сопротивление практиче-

ки отсутствует. Не происходит забивания фильтра и автоматизируется система его очистки.

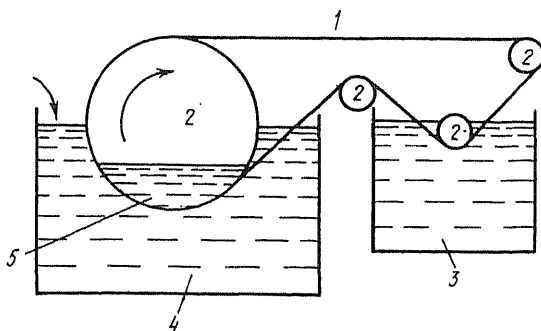


Рис. 59. Принцип действия фильтровальной установки барабанного типа:

1 — фильтрующая сетка; 2 — барабаны, обеспечивающие движение сетки; 3 — чистая вода для промывки сетки; 4 — резервуар сточной воды; 5 — фильтрованная вода

Фильтрационные методы и установки легко сочетаются с методами и установками биофильтрации (см. п. 10.3.1.3).

11.3.2. Физико-химические методы очистки сточных вод

Физико-химические методы применяются для очистки сточных вод от мелкодисперсных (0,1–10 мкм) и коллоидных (0,001–0,1 мкм) примесей, а также от различных ионов, кислот и оснований.

Для нейтрализации кислых сточных вод применяют соду, аммиак, известь, цементную мелочь, мраморную крошку, щелочную золу, шлаки и другие щелочные реагенты. Наибольшее распространение для нейтрализации кислых стоков получила гашеная ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) и негашеная (CaO) известь. Типичная схема нейтрализатора приведена на рис. 60.

Для очистки от мелкодисперсных и коллоидных примесей применяют методы коагуляции и флокуляции. Наиболее широкое применение в практике очистки сточных вод находит коагуляция, основанная на взаимодействии коллоидных и мелкодисперсных частиц с агрегатами, образующимися при введении в воду коагулянтов (солей аммиака, железа и т.д.). Впервые этот метод начали использовать в начале XX в.

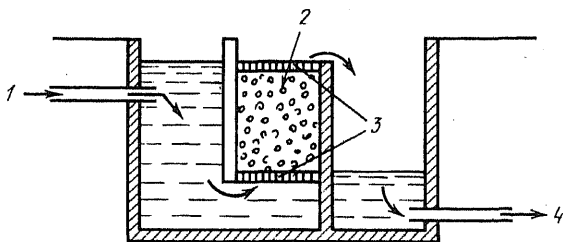
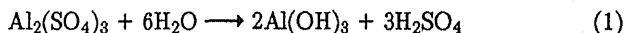


Рис. 60. Схема нейтрализатора кислотных стоков с использованием известни:

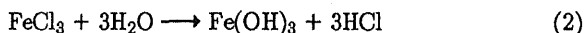
1 — кислые воды; 2 — известь; 3 — решетки; 4 — нейтрализованные воды

Суть метода заключается в том, что при введении в воду солей Al (III) и Fe (III) в результате реакций гидролиза образуются малорастворимые в воде гидроксиды этих металлов, которые в процессе образования захватывают органические и неорганические примеси.

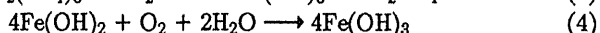
Чаще всего используется сульфат алюминия $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$:



Другой часто применяемый коагулянт - хлорид железа:



Используются также сульфат железа(III) и оксид железа(II):



В любом случае в процессе коагуляции в растворе появляется кислота, которую необходимо нейтрализовать, для чего используют карбонаты и гидрокарбонаты.

Помимо гидроксидов образуются и другие продукты гидролиза Al и Fe. Оптимальным условием для применения $Al(OH)_3$ является pH 4,5, для $Fe(OH)_3$ — 8.

Образующиеся осадки представляют собой хлопьевидные крупные частицы с рыхлой сетчатой структурой. Влажность их составляет 95—99%, плотность — 1,01—1,03 г/см³ (не превышает 1,2 г/см³). Связывание взвешенных частиц с коагулянтом происходит главным образом за счет ионно-электростатических сил и сил адсорбции.

Для улучшения хлопьеобразования рекомендуется добавлять в воду дисперсные глинистые минералы — бентонит, каолинит, клиноптилотит и др. В результате применения коагулянтов увеличивается степень минерализации воды.

Необходим тщательный контроль процессов удаления остаточного реагента. Кроме того, применение коагуляции сопровождается образованием достаточно объемных осадков. К тому же коагуляция без сочетания с другими методами не позволяет достигнуть глубокой степени очистки.

Метод флокуляции основан на использовании высокомолекулярных веществ для ускорения процесса хлопьеобразования и увеличения скорости осаждения хлопьев. Зачастую флокулянты применяют в сочетании с минеральными коагулянтами. Впервые для очистки природных и сточных вод их начали применять в 30-х годах.

Флокуляция основана на адсорбции макромолекул на поверхности сразу нескольких твердых частиц (с образованием "мостиков" между частицами).

Известно, что поведение частиц в водном растворе зависит от состояния их поверхности, т.е. от числа заряженных и гидрофильных групп и доли поверхности, занятой неполярными группами. Снижение гидрофильности поверхности частиц путем введения макромолекул, взаимодействующих с этой поверхностью, способствует быстрому осаждению частиц в отдельную фазу. Вытеснение молекул воды на поверхности частиц возникает как при взаимодействии заряженных макромолекул с противоположно заряженной поверхностью, так и в результате гидрофобного взаимодействия и водородных связей между макромолекулами и поверхностью. Наиболее эффективно флокуляция осуществляется при определенном соотношении размеров частиц и макромолекула полимера.

Частицы различного происхождения имеют различное распределение зарядов, гидрофильных и гидрофобных областей на поверхности. Вследствие этого не представляется возможным применение некоего универсального полимерного флокулянта. Для решения задач по очистке сточных вод различных производств необходим набор флокулянтов.

Большинство флокулянтов представляют собой линейные полимеры с длиной цепочки до 1 мк и молекулярной массой 10^6 и выше. Все их можно разделить на: 1) неионогенные, содержащие функциональные группы $-\text{OH}$, >C=O (крахмал, ПВС, полиакрилонитрил); 2) анионные, содержащие диссоциированные группы $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$ (кремниевая кислота, полиакрилат натрия, лигносульфонаты и т.д.); 3) катионные, содержащие протонированные группы $-\text{NH}_2$, =NH (полиэтиленимин, сополимеры винилпиридина и др.); 4) амфотерные, содержащие одновременно анионные и катионные группы (белки, гидролизированный полиакриламид и др.).

Характеристика некоторых полимерных флокулянтов приведена в табл. 42.

Т а б л и ц а 42. Химическое строение и молекулярная масса полимерных флокулянтов

Название	Химическая формула	Молекулярная масса
Полиакриламид (ПАА)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	10^6-10^7
Поливиниловый спирт (ПВС)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{OH} \end{array}$	10^6-10^7
Сополимеры акриламида и акриловой кислоты (АА-АК)	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \right]_x - \left[\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{COOH} \end{array} \right]_y$ <p>($x = 20-90\%$)</p>	10^6-10^5
Поли-N,N-диметил-N,N-диалиламмоний хлорид (ПДМДА)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{CH}_3-\text{N}^+\text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$5 \cdot 10^4-2 \cdot 10^5$
Поли-N-винил-капролактам (ПВК)	$\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{N} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_2 \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2 \end{array}$	$5 \cdot 10^3-1,5 \cdot 10^6$

Полиакриламид, ПВС и ПДМДА являются наиболее широко применяемыми флокулянтами, выпускаемыми промышленностью.

Для флокуляции взвешенных частиц используют установки (рис. 61), в которых различают три зоны: осветления, флокуляции и концентрирования взвешенных частиц.

Сточные воды, содержащие взвешенные частицы, подают в аппарат сверху по центральной трубе. Сюда же дозируется синтетический флокулянт. Мелкие флокулярные частицы под давлением турбулентных потоков направляются через зазор в зону флокуляции, куда добавляется дополнительное количество флокулянта. В зоне флокуляции 4 скорость движения частиц уменьшается, они укрупняются и образуют подвижный фильтр, через который проходят восходящие потоки осветленной воды, удаляемой через зубчатые желоба зоны осветления 2. Тяжелые флокулярные частицы поступают в нижний конус, где проходят вторую стадию осаждения и концентрации. Образующиеся осветленные воды удаляются из установки. Регулируя скорости удаления осветленной воды и разгрузки сгущенного продукта, можно поддерживать подвижный фильтр на определенной высоте и тем самым контролировать скорость осаждения.

Для глубокой очистки вод, а также для утилизации ценных растворенных в воде компонентов особый интерес представляют методы, основанные на использовании явления обратного осмоса. Обратный осмос представляет собой непрерывный процесс молекулярного разделения растворов путем их фильтрации под давлением через полупроницаемые мембраны, задерживающие полностью или частично молекулы либо ионы растворенного вещества. Методом обратного осмоса можно выделять и утилизировать из смеси низкомолекулярные растворенные вещества (сахара, соли, кислоты). Метод основан на том,

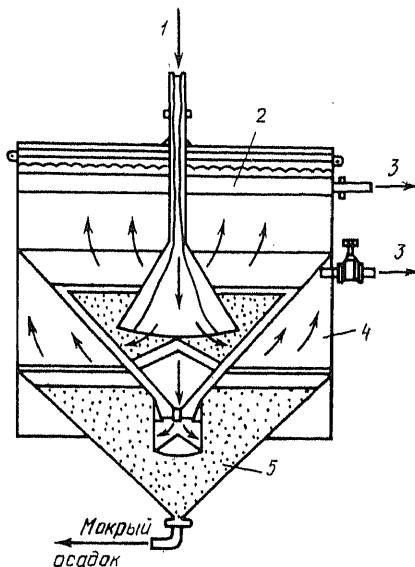


Рис. 61. Схема аппарата для флокуляции сточных вод:
1 — сточные воды; 2 — зона осветления; 3 — осветленные воды; 4 — зона флокуляции; 5 — зона концентрирования взвешенных частиц

что при давлении выше осмотического (равновесного) происходит перенос растворителя через мембрану в обратном направлении (по сравнению с обычным осмотическим процессом) — от раствора к чистому растворителю. Обычно давление составляет 2—10 МПа. Высокая селективность, близкая к теоретически возможной, и относительная дешевизна фильтров на основе целлюлозных волокон позволяет концентрировать сточные воды до объемов, реально позволяющих производить их дальнейшее упаривание на выпарных установках.

Вообще мембранная технология позволяет решать с высокой эффективностью широкомасштабные задачи водоподготовки, водоочистки и утилизации целевых компонентов сточных вод. Уже созданы предприятия, производящие в сутки 10^4 — 10^5 м³ пресной воды из морских и солоноватых вод.

Использование мембранных методов очистки целесообразно применять после предварительной обработки сточных вод методами фильтрации, коагуляции и флокуляции для удаления коллоидных примесей и высокомолекулярных веществ, которые, образуя осадки на поверхности мембран, уменьшают их производительность, ухудшают избирательные свойства, "отравляют".

В установках обратного осмоса полупроницаемая мембрана с подложкой и разделительным слоем свернута в виде спирали и образует цилиндрический модуль диаметром 100 мм и длиной 0,9—1,2 м. Схема модульного блока показана на рис. 62.

Очищаемая вода подается из трубопровода 1 под давлением 20—30 атм через распределительную трубу 2 в пакет пористых волокон 3 (3а). Молекулы воды проходят через полупроницаемые стенки волокон, и очищенная таким образом вода по внутренним полостям волокон попадает в головную часть установки 4 (4а) и затем в трубопровод 5.

Растворенные примеси концентрируются в остатке воды, который собирается в пространстве 7 между пакетом волокон 3 и корпусом модуля 7 и оттуда поступает в трубопровод для отходов 8. Модуль закрыт запорными плитами с кольцевыми уплотнениями 10. Модуль вмещает 900 тыс. полых волокон с общей рабочей поверхностью около 225 м². Суточная производительность одного такого модуля — 7,6 м³ чистой воды в сутки с содержанием солей 150 мкг/л при начальном содержании солей 1,5 г/л. Необходимое давление, вызывающее обратный осмос, создается с помощью насоса. Производительность установок из 72 модулей составляет 570 м³ воды в сутки.

Наряду с обратноосмотическими мембранами широкое применение находят ионообменные мембраны для электродиализа. Этот метод используется при очистке сточных вод, содержащих соли кислот и оснований. В результате получают порознь кислоты и щелочи.

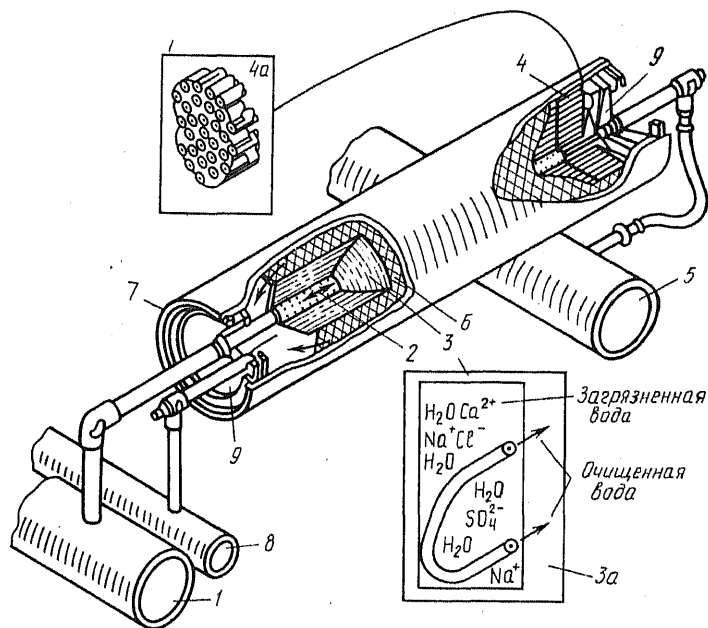


Рис. 62. Схема модульного блока со спиральной намоткой мембраны:
 1 — трубопровод; 2 — распределительная труба; 3, 3а — пакет пористых волокон; 4, 4а — приемник очищенной воды; 5 — трубопровод чистой воды; 6 — сток концентрированного раствора примесей; 7 — корпус модуля; 8 — трубопровод для отходов; 9 — уплотнение

Как и в случае обратного осмоса, сточная вода должна быть предварительно очищена от взвешенных и коллоидных частиц. Для очистки сточных вод от примесей ионов металлов, а также других ионов все большее распространение приобретает ионообмен. Этот метод позволяет утилизировать ценные примеси, очищать сточные воды и использовать их в системах оборотного водоснабжения. Он может быть использован для очистки сточных вод многих химических производств от тяжелых металлов, цианидов, ионов аммония, тиосульфатов и др. Практическое применение нашли синтетические ионообменные смолы. Они представляют собой пространственную углеродную матрицу (сшитые полимерные цепочки), содержащую активные ионогенные группы, заряд которых нейтрализуется расположенными внутри полимера низкомолекулярными ионами противоположного знака заряда — противоионами, способными вступить в реакции обмена с ионами того же знака, находящимися в растворе.

При отрицательном заряде фиксированных групп ионит обменивает катион (катионный тип ионита), при положительном — анион (анионит). Различают следующие виды ионитов:

1) сильнокислотные катиониты, содержащие сульфогруппу $-\text{SO}_3\text{H}$ или фосфорнокислую группу $-\text{PO}(\text{OH})_2$, и сильноосновной анион, содержащий четвертичное аммонийное основание $-\text{N}^+\text{R}_3$;

2) слабокислотные катиониты, содержащие карбоксильные

$-\text{COOH}$ - и фенольные $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$ -группы, а также слабоосновные

анионы, содержащие первичные $-\text{NH}_2$ - и вторичные $-\text{NH}$ -аминогруппы;

3) сильноосновные аниониты;

4) слабоосновные аниониты;

5) аниониты, содержащие комплексообразующие N-, O-функциональные группы, способные к координации ионов металлов переменной валентности. Как правило, это производные поливинилпиридина, полиэтиленамина, полиакриловой кислоты и других полимеров с функциональными группами.

Характерной особенностью ионитов, важной для практического применения, является возможность их регенерации, обратимость, т.е. возможность проведения реакции замещения в обратном направлении. Основной характеристикой ионитов является обменная емкость, величина которой определяется числом ионогенных групп. Минеральные катиониты широкого распространения не получили из-за их низкой обменной емкости.

Полная деионизация (обессоливание) воды возможна при последовательном фильтровании ее через три ступени фильтрации:

1) H-катионирование, при котором из воды удаляются катионы всех металлов.

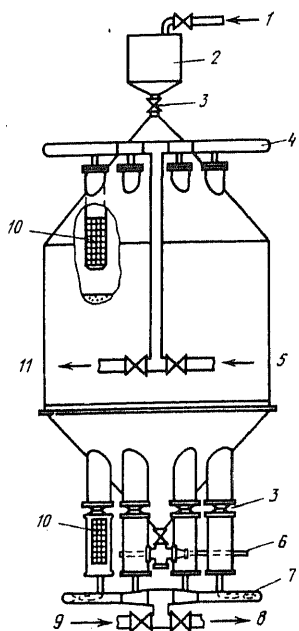


Рис. 63. Схема ионообменной установки:

1 — подача ионообменной смолы; 2 — бункер загрузки; 3 — мембранный клапан; 4 — входной коллектор (для очищаемой воды); 5 — вход воды на очистку; 6 — выгрузка использованной смолы; 7 — выходной коллектор (для очищенной воды); 8 — выход очищенной воды; 9 — вход регенеранта (жидкость, используемая для регенерации смолы); 10 — решетка; 11 — выход регенеранта

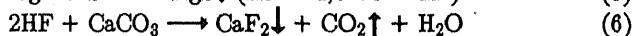
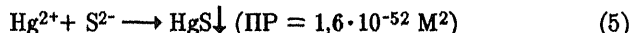
Вода при этом обогащается минеральными кислотами;

2) OH-анионирование на слабоосновном анионите. В результате из воды удаляются ионы сильных кислот и вода нейтрализуется;

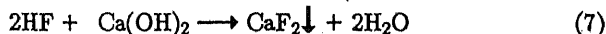
3) OH-анионирование на сильноосновном анионите, при котором достигается обмен анионов слабых кислот.

Ионообменные процессы позволяют довести остаточную концентрацию вредных примесей в стоках до уровня ПДК. Схема установки с использованием ионообменных смол представлена на рис. 63. Такая установка может быть использована для устранения жесткости воды, для обработки кислых шахтных вод, отходов гидрометаллургических процессов, стоков гальванических производств и очистки других видов сточных вод с высоким содержанием растворенных примесей.

Наряду с ионным обменом для очистки сточных вод от некоторых ионов успешно применяют методы осаждения. Переход ионов в малорастворимые соли используется при очистке от ионов тяжелых металлов, от соединений фтора и фосфора, от радиоактивных элементов. Примеры таких реакций:



или



Кроме того, широко практикуется образование нерастворимых гидроксидов в щелочной или карбонатной среде. Нерастворимые комплексы с Hg^{2+} и Cd^{2+} образуют ксантогенаты.

Соосаждение растворенных неорганических примесей осуществляется обычно вместе с реагентным коагулированием с применением гидроксидов алюминия и железа. Этим способом достигается очистка от фосфата, As^{5+} , F^- , ионов тяжелых металлов.

Для очистки сточных вод и извлечения из них ценных растворимых органических примесей широко применяются различные регенерационные методы очистки:

— экстракция — при очистке сточных вод, например, от фенолов. Метод основан на перераспределении гидрофобных веществ в системе вода — неполярная фаза (см. § 7.2);

— перегонка и ректификация — распространенные методы выделения из сточных вод органических жидкостей. При перегонке удаление жидкости из раствора осуществляется вместе с водяным паром. При ректификационном способе пар поднимается навстречу току сточной воды;

— сорбция находит все большее применение по мере разработки дешевых сорбентов. Пока что в качестве сорбента используется довольно дорогой активированный уголь. Сорбционные методы используют в промышленности при рекуперации летучих растворителей, очистке газов и т.д. Преимущество этих методов заключается в возможности проводить адсорбцию веществ из многокомпонентной смеси, а также в высокой эффективности при очистке низкоконцентрированных сточных вод.

Высокая адсорбционная способность активированного угля является следствием сильно развитой поверхности и пористости. Удельная поверхность активированного угля достигает 400–900 м²/г. Перспективно использование вместо активированного угля гранулированного торфа, а также отходов целлюлозно-бумажной промышленности.

Для очистки сточных вод от органических примесей помимо биохимических методов очистки применяют также многие из рассмотренных выше физико-химических методов: ионообменные смолы (очистка от фенолов и аминов), мембранные методы (мембраны задерживают молекулы с молекулярной массой более 300), пенную флотацию (при очистке от ПАВ и нефтепродуктов), перевод органических примесей в легковыделяемые соединения, этерификацию, перевод в малорастворимые соединения, полимеризацию, поликонденсацию.

Несмотря на многообразие физико-химических методов локальной очистки, в условиях реальных производств, особенно в системах оборотного водоснабжения, неизбежно появление или даже накопление токсичных отходов. В этой связи все более актуален поиск методов неспецифической деструкционной очистки как органических, так и неорганических загрязняющих сточные воды веществ.

11.3.3. Деструктивные методы очистки

Деструктивные методы применяют в тех случаях, если загрязняющие вещества невозможно извлечь из сточных вод либо если все другие способы очистки малоэффективны. Из деструктивных методов наиболее распространены термоокислительные, электрохимические, а также методы очистки с применением сильных окислителей.

Термоокислительные методы подразделяются на парофазные, жидкофазные и парофазные каталитические.

П а р о ф а з н о е о к и с л е н и е применяют обычно в случае концентрированных сточных вод, содержащих большие концентрации органических веществ. В ряде случаев количества органики достаточно, чтобы процесс сжигания происходил без использования дополнительного топлива. Сжигание таких стоков осуществляют обычно в печах камерного типа при 900–1100°С. Если концентрация органичес-

ких веществ недостаточна для горения, то сточные воды сжигают в газовой печи (циклонного типа): в пламя, образуемое при сжигании природного газа в кислороде воздуха, впрыскивают через форсунки сточную воду. Температура пламени поддерживается в диапазоне 900—1100°С. Помимо больших затрат энергии при таком способе очистки возможно неполное сгорание органических веществ, особенно при несоблюдении оптимального состава смеси газ — кислород — сточная вода в процессе горения. Кроме того, возможно образование оксидов азота и паров минеральных кислот, таких, как HCl и даже HF. Часть кислот улавливается в скруббере, где сгоревшие газы пропускаются через водяной душ.

Термоокислительное жидкофазное обезвреживание сточных вод заключается в окислении кислородом воздуха органических примесей сточных вод при температуре до 350°С (374°С — критическая температура воды) и давлении, обеспечивающем нахождение воды в жидкой фазе (60—70 атм). В зависимости от температуры и времени контакта окисление органических примесей сточных вод происходит частично или полностью. Преимущество перед парофазным методом заключается в меньших затратах теплоты. С увеличением содержания в сточной воде органических примесей экономичность жидкофазного окисления возрастает, так как затраты теплоты идут только на запуск процесса. Конечные продукты окисления (пар, вода, газ), имеющие высокую температуру и давление, обладают большой энергией и могут быть использованы для выработки электроэнергии и пара.

Установка для "мокрого сжигания" (рис. 64) представляет собой реактор 4, где топливом служит сама сточная вода, подаваемая из приемника 1 насосом 7 через теплообменник 3. Воздух сжимается компрессором 2, а газы, отходящие из сепаратора 6, могут быть вновь поданы на турбину компрессора.

Еще более эффективен метод каталитического окисления с применением в качестве катализатора платины, нанесенной на никель. Степень обезвреживания токсических веществ при этом способе составляет более 95%. Область применения термо-

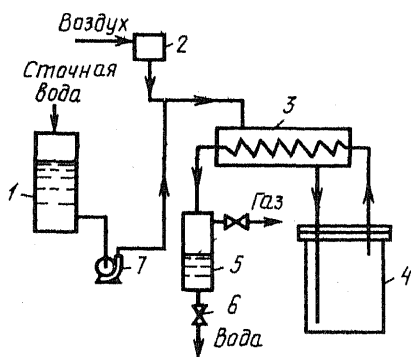


Рис. 64. Схема установки для «мокрого сжигания»: 1 — приемник сточной воды; 2 — компрессор; 3 — теплообменник; 4 — реактор; 5 — сепаратор; 6 — регулятор давления; 7 — насос

каталитического способа значительно шире, чем термоокислительного, он более экономичен. Основными достоинствами обоих этих методов является отсутствие новых загрязнений, поскольку конечными продуктами являются вода и CO_2 .

Находит применение также метод термокаталитического окисления в парогазовой фазе — каталитическое окисление кислородом воздуха при $260\text{--}540^\circ\text{C}$ летучих органических веществ. Пары воды и органических веществ, а также воздух подогревают и смесь подают в контактный аппарат, загруженный катализатором. В качестве катализаторов используют оксиды металлов (медно-хромовые, благородные металлы на носителях и др.). Так, на медно-хромовом и марганцевом катализаторах достигается практически полная очистка сточных вод, содержащих до 50 г/л ацетона, фенола, изопропилового спирта, оксида мезитилена и производных пинаколина.

Несмотря на широкое применение методов газофазного и термокаталитического окисления для очистки сточных вод, эти методы имеют ряд недостатков: большая энергоемкость, высокая стоимость оборудования, образование накипи, коррозия, неустойчивость катализаторов в атмосфере водяного пара и их отравление при наличии в парогазовой смеси "контактных" ядов — хлора, фтора и др.

Электрохимическая очистка некоторых видов сточных вод (например, гальванических производств или красильных цехов) зачастую осуществляется весьма эффективно и экономически выгодно. При электрохимическом способе происходит восстановление или окисление органических примесей на катоде как сильном восстановителе или на аноде как сильном окислителе. В основном используют анодное окисление. При практической реализации способа существенное значение имеет выбор материала электрода.

Разновидностью этого способа является электрокаталитическая очистка сточных вод, когда электрохимическое окисление осуществляется в присутствии катализаторов, как правило, ионов металлов переменной валентности.

Электрохимические методы очистки сточных вод выгодны для утилизации из стоков гальванических процессов ионов металлов — за счет их катодного восстановления. Особенно эффективны в этом отношении пористые углеродные электроды. Присутствие в сточной воде органических веществ — лигандов — препятствует полному осаждению металла на электроде. Это приводит к необходимости предварительного разрушения органических компонентов стока.

Окислительная деструкция органических веществ в сточных водах осуществляется с применением таких сильных окислителей, как перманганаты, пиролюзит, бихроматы, персульфат и др.

Высокая стоимость таких окислителей, их дефицитность, минерализация сточных вод существенно ограничивают возможность их широкого применения для очистки промышленных стоков.

Более широко в качестве сильных окислителей для очистки вод как от неорганических, так и органических примесей используют хлор (гипохлорит), а также экологически чистые окислители — озон и пероксид водорода (см. § 11.2).

Применение методов локальной очистки в сочетании с совершенствованием технологических процессов и внедрением водооборотных систем позволяет резко снизить антропогенную нагрузку на природные воды даже в условиях возрастания промышленного производства. Учет же экологических факторов при очистке бытовых и смешанных коммунально-промышленных сточных вод позволяет надеяться на возможность сознательного регулирования качества природной водной среды.

Л И Т Е Р А Т У Р А

Аширов А. Ионообменная очистка сточных вод, растворов и газов. — Л.: Химия, 1983. — 295 с.

Жуков А.И., Монгайт К.Л., Родзиллер И.Л. Методы очистки производственных сточных вод. — М.: Стройиздат, 1977. — 204 с.

Запольский А.К., Баран А.А. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды. — Л.: Химия, 1987. — 204 с.

Краснобородько И.Г. Деструктивная очистка сточных вод от красителей. — Л.: Химия, 1988. — 270 с.

Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. — Киев: Наукова думка, 1983. — 528.

Кульский Л.А., Строгач П.П. Технология очистки природных вод. — Киев: Вища школа, 1986. — 352 с.

Очистка сточных вод на зарубежных фабриках. — М.: ЦНИИИ, 1974.

Пономарев В.Г., Иокимис Э.Г., Монгайт И.Л. Очистка сточных вод нефтеперерабатывающих заводов. — М.: Химия, 1985. — 256 с.

Проскуряков В.А., Шмидт Л.И. Очистка сточных вод в химической промышленности. — М.: Химия, 1977. — 464 с.

Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. Озон и его реакции с органическими соединениями. — М.: Наука, 1974.

Родионов А.И., Клушин В.Н., Торочешников Н.С. Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1989. — 512 с.

Яковлев С.В., Карелин Я.А., Ласков Р.М., Воронов Ю.В. Очистка производственных сточных вод. — М.: Стройиздат, 1979. — 320 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Забота об охране окружающей среды вышла сейчас на передний план, повсеместно происходит сокращение ассигнований на военное вооружение, высвобождаются немалые средства для оказания помощи природе. И перед организаторами этой помощи встает задача, как оптимальным образом использовать эти средства, чтобы добиться конкретного улучшения в области природоохраны. По некоторым оценкам, человечество стоит на грани экологического кризиса не через 100 лет или более, а при жизни уже нынешнего поколения. Кто-то привел образное сравнение нынешней экологической ситуации: человек летит в пропасть и кричит от ужаса и либо ему удастся ухватиться за растущий на склоне куст, либо он вот-вот разобьется. Таким спасительным "кустом" является сейчас всеобщее экологическое образование, пронизывающее все возрастные группы населения — с детского возраста до тех, кто принимает решения. Это одна сторона проблемы: масштабирование передовых знаний о природе, о закономерностях природных процессов, о влиянии человека на ключевые звенья природных экосистем, "что такое хорошо и что такое плохо" для них, что еще допустимо, а что категорически противопоказано, и что в природе уже нуждается в срочном лечении.

Другая сторона проблемы — развитие передовых научных и инженерных разработок, на базе которых должны строиться взаимоотношения человека с окружающей средой. Очевидно, эти отношения не должны сводиться к отказу от автомобилей, взрыву плотин, закрытию ТЭЦ и принятию других крайних мер. Это и не должно быть игрой в "черный ящик", когда решения принимаются без учета природных причинно-следственных связей. При таком методе проб и ошибок благие намерения могут обернуться обратным результатом. Не должно быть это и только ориентацией на технологию будущего — переход на безотходные производства. Это будет постепенный переход, который займет время не одного поколения людей... Казалось бы — тупик: остановить производство уже невозможно, капитально перестроиться "на ходу" не можем. Радикальный выход из создавшейся тупиковой ситуации, попытка притормозить "падение", как нам кажется, лежит в том, чтобы немедленно реализовать те природоохранные мероприятия, которые "лежат на поверхности", заведомо дающие положительный результат, в малых масштабах уже апробированные. Наряду с этим — усилить внимание к научным исследованиям в области поиска альтернативных источников энергии, экологизации технологических процессов, утилизации отходов, более адекватному пониманию процессов, протекающих в окружающей среде.

Экологическая химия уже сейчас указывает ориентиры пути выхода из создавшегося кризиса. Прежде всего на ее основе более адекватными становятся физико-математические прогностические модели, описывающие динамику природных экосистем. По мере совершенствования моделей, создания технических средств для определения входящих в эти модели параметров и совершенствования систем мониторинга природной среды создается возможность не только прогнозировать, но и нормировать антропогенную нагрузку на среду в масштабе города, региона или всей планеты в зависимости от масштабов нагрузки.

Сюда же тесно примыкает проблема адекватной оценки влияния различных видов антропогенных воздействий на состояние природных экосистем на уровне отдельных особей, популяций и систем. Пока что токсикология — наука сугубо эмпирическая. Необходима разработка молекулярных химико-биологических основ влияния отдельных химических веществ на живые организмы различного эволюционного уровня, установление более детальных химических механизмов взаимодействия между биотой и внешней средой, изучение химических механизмов "общения" между различными представителями экосистем. Без тесного взаимодействия биологов и химиков, без познания механизмов отклика биоты на антропогенную нагрузку невозможно установить допустимые пределы этой нагрузки, прогнозировать возможные последствия и управлять развитием событий в экосистеме в стрессовых ситуациях.

Следующая проблема, в которой экологическая химия могла бы уже сейчас сказать свое веское слово, заключается в выборе путей снижения нагрузки на окружающую среду со стороны различных видов антропогенной деятельности. Прежде всего, это совершенствование способов очистки газовых выбросов и сточных вод с учетом экологических требований. Здесь многое уже известно, многое делается, но еще больше предстоит сделать. Речь идет о ликвидации наиболее опасных на сегодняшний момент воздействий на базе уже имеющихся разработок и создания новых методов очистки выбросов и утилизации отходов.

Фронт работ необычайно широк, поэтому задача заключается в обучении как можно большего числа специалистов тому, что уже известно. Этой задаче в какой-то мере призвана служить и настоящая книга.

И еще один аспект экологической химии, правда, прозвучавший в предлагаемом учебном пособии без акцентирования, — это возможность влиять уже сейчас на технологические процессы с точки зрения повышения их экологической безопасности. Речь идет не только о создании водооборотных систем или утилизации отходов, что немаловажно,

но и об экспертизе технологических проектов, о замене отдельных стадий технологических процессов на экологически чистые.

Большая роль в различных технологических процессах могла бы отводиться пероксиду водорода. К сожалению, внимания этому природному экологически чистому окислителю уделяется пока недостаточно. Возможности же пероксида водорода уникальны. Будучи носителем наиболее реакционноспособных частиц (ОН-радикалов) и в то же время участником различных селективных каталитических процессов окисления, пероксид водорода мог бы заменить применяющиеся еще широко ныне такие сильные окислители, как хлор и его производные. С применением H_2O_2 уже сейчас можно решить большинство природоохранных задач, связанных с очисткой газовых выбросов и сточных вод, с водоподготовкой. Более того, возникающий в окружающей среде вследствие ее загрязнения дефицит пероксида водорода природного происхождения отражается на состоянии и биопродуктивности почвенных экосистем, и это в дополнение к тому тяжелому состоянию, в котором почвенные экосистемы находятся в условиях постоянного антропогенного стресса. Оказывается, с применением пероксида водорода, вводимого в почвенные экосистемы искусственно, удается значительно повысить всхожесть семян и урожайность сельскохозяйственных культур при одновременном сокращении продолжительности вегетационного периода. Значительный эффект достигается без применения химических средств.

Таким образом, экологическая химия, акцентирующая внимание на изучении природных процессов и судьбе антропогенных загрязняющих веществ в объектах окружающей среды, призвана дать ключ к решению многих экологических задач как ближнего, так и дальнего порядка. Авторы данной книги выражают надежду, что роль экологической химии в решении научных и прикладных задач в области охраны окружающей среды будет неуклонно возрастать.

Приложение. ИМИТАЦИОННАЯ ПРОГРАММА ХИМСТОК

Очистка сточных вод химическими методами
(Кишинев, Молд. ГУ, Авторы: Ф.П. Боунегру, В.М. Паулеско)

Программа ХИМСТОК имитирует работу инженера очистительной установки предприятия, сточные воды которой содержат ионы тяжелых металлов. В качестве способа очистки этих сточных вод используется метод нейтрализации.

Программа ХИМСТОК может быть использована в учебном процессе в качестве имитационной игры для студентов, изучающих такие

курсы как: охрана природы, системы водопотребления, водное хозяйство, вода и канализация и др.

Программа ХИМСТОК может эксплуатироваться на персональных компьютерах, имеющих операционную систему Ms DOS.

В программе имеется один основной экран:

1. Очистка штрафных рублей Объем очистительной установки 300 м ³ Скорость заполнения установки 3 м ³ /ч В сточной воде содержатся: ионы конц. г/л цинка 24.1 кадмия 13.8 ртути 1.5				
Реагенты для осаждения Содержание сух. в-в, % Масса реагента, кг	Нейтрализация Калькулятор Ответ	NaOH 100	Na ₂ CO ₃ 95	Na ₂ S Ca(OH) ₂ 100 49
Калькулятор подключен				
222/3	Результат	Операции: + - * / ^		
	74	Функции: Lg Sqr Exp		
F1 ПОМОЩЬ F2 ОТВЕТ Коррекция ESC F3 СПРАВОЧНИК F10 ВЫХОД				

Программа ХИМСТОК моделирует различные сточные воды, содержащие от одного до четырех ионов тяжелых металлов. На экране дисплея приведены объем сточных вод в очистительной установке и концентрация этих ионов в ней.

Студент рассчитывает массу ионов в сточных водах прямо на экране дисплея (для этого имеется экранный калькулятор).

Для нейтрализации ионов, содержащихся в этих сточных водах, он может использовать один или несколько из приведенных на экране реагентов.

При выборе реагента студент должен найти тот реагент, который при нейтрализации мог более глубоко осаждать ион (его концентрация в сбрасываемых водах после нейтрализации должна быть меньше ПДК на этот ион).

С другой стороны, он должен учитывать и стоимость реагента для того, чтобы стоимость очистки была не слишком высока. Предложенные реагенты отличаются по стоимости и по содержанию сухих веществ (Данные по стоимости реагентов, растворимость возможных осадков, а также молекулярные массы веществ приведены в справочни-

ке, который может быть открыт нажатием функциональной клавиши F3 на этом же экране в любой момент.)

Выбрав реагент, студент составляет уравнение реакции осаждения. Проводит на экране нужные вычисления и после нажатия функциональной клавиши F2 пишет ответ под выбранным реагентом. Для нейтрализации сточных вод он может выбрать несколько реагентов и даже несколько раз один и тот же реагент, введя несколько раз взятую массу его для нейтрализации.

Если студент считает, что провел нейтрализацию полностью, производит нейтрализацию, т.е. дает команду программе 'оценивать' результаты очистки сточных вод.

Получив команду на оценку результатов очистки, программа сама производит нейтрализацию содержащихся в сточных водах ионов тяжелых металлов, учитывая выбранные студентом реагенты и их массу, а также порядок нейтрализации этих ионов (по произведению растворимости образовавшихся осадков). В результате этих расчетов на новом экране появляются оценочные результаты проведенной очистки.

Этот экран есть не что иное, как работа санитарного врача, который проверяет работу очистительной установки.

На этом экране могут появиться такие сообщения:

После сброса сточных вод в водоем в нем оказались:

ионы кадмия	1,1 мг/л	ПДК0,01 мг/л
ионы цинка	24,1 мг/л	ПДК0,01 мг/л

В водоеме содержание ионов ртути ниже допустимой нормы

В водоеме содержание Na_2S ниже допустимой нормы

В водоеме содержание ионов кадмия выше допустимой нормы

В водоеме содержание ионов цинка выше допустимой нормы и превышает летальную концентрацию. Предприятие закрывается.

Стоимость очистки сточных вод 5044 руб.

Предприятие оштрафовано на 1456788 руб.

Такое сообщение означает, что студент для нейтрализации выбрал один реагент (Na_2S), однако неправильно рассчитал его массу и фактически нейтрализовал полностью только ионы ртути, частично ионы кадмия, а ионы цинка остались все в сточных водах. В сбрасываемых водах санитарный врач обнаружил, что содержание кадмия в сточных водах 1,1 мг/л и превышает ПДК, а содержание цинка не только пре-

вышает ПДК, но и летальную концентрацию. Он оштрафовал предприятие за причиненный ущерб природе и, учитывая превышение по содержанию ионов цинка летальной концентрации, закрыл данное предприятие.

Общий экономический ущерб Σy , наносимый биосфере, рассчитывается по формуле

$$\Sigma y = \Sigma \Sigma y(i, j),$$

где $\Sigma y(i, j)$ — экономический ущерб от одного соединения.

Экономический ущерб от поступления i -го соединения в водоем определяется по формуле

$$\Sigma y(i) = \frac{G_B(i) * D * P_B}{x_B * y_B * ПДК(i)},$$

где G_B — общее количество i -го соединения, поступающего в водоем с превышением ПДК; x_B — показатель, учитывающий зону токсического действия соединения при попадании его в организм человека, который рассчитывается по формуле

$$x_B = 20 * ЛД(50) / ПДК(i),$$

где ЛД(50) — концентрация соединения, которая приводит к смертности 50% живых организмов; y_B — среднее количество воды, поступающее в организм человека (около 3 л/сут); D — среднестатистическая величина валового общественного продукта в расчете на душу населения в год; P_B — показатель, учитывающий степень загрязнения воды водоема:

$$P_B = c(i) / ПДК(i),$$

где $c(i)$ — концентрация i -го соединения в водоеме.

В ходе работы студента с программой "закрытие" предприятия случается не часто, однако наложение штрафов — дело весьма частое. Следует учитывать, что сами реагенты могут быть токсическими и их избыток также может привести к отравлению водоема, за что санитарный врач также налагает штраф.

Как правило, за одно занятие (2 учебных часа) студент успеет провести не более трех очисток сточных вод. Во время работы студент старается провести очистки при минимальной стоимости и получить минимальное количество штрафных санкций.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

Арманд Д.Л. Географическая среда и рациональное использование природных ресурсов. — М.: Наука, 1983. — 238 с.

Банников А.Г., Рустамов А.К., Вакулин А.А. Охрана природы. — М.: Агропромиздат, 1985. — 287 с.

Баттон Л.С. Загрязненное небо. — М.: Мир, 1967.

Будыко М.И. Эволюция биосферы. — Л.: Гидрометеоздат, 1984. — 488 с.

Будыко М.И. Климат в прошлом и будущем. — Л.: Гидрометеоздат, 1980. — 352 с.

Будыко М.И., Ронов А.Б., Яншин А.Л. История атмосферы. — Л.: Гидрометеоздат, 1985. — 208 с.

Вернадский В.И. Очерки геохимии: Избр. соч. — М.: Изд-во АН СССР, 1954. Т. 1. — 394 с.

Голубев Б.П. Дозиметрия и защита от ионизирующих излучений. — М.: Энергоиздат, 1986. — 464 с.

Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. — М.: Химия, 1982. — 288 с.

Комонер Б. Замыкающийся круг. — Л.: Гидрометеоздат, 1974.

Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Безотходная технология в промышленности. — М.: Стройиздат, 1986. — 160 с.

Максимов В.Ф., Вольф И.В., Григоров Л.Н. и др. — М.: Лесная промышленность, 1981. — 640 с.

Маннинг У.Д., Федер У.А. Биомониторинг загрязнения атмосферы с помощью растений. — Л.: Гидрометеоздат, 1985. — 143 с.

Марцинкевич Г.И. Использование природных ресурсов и охрана природы. — Минск; изд-во ун-та, 1985. — 215 с.

Мирзаев Г.Г., Крячко О.Ю., Пустыльный А.А., Козлова Е.Е. — Л.: изд-во ЛГИ, 1985. — 83 с.

Мировой водный баланс и водные ресурсы Земли. — М.: Гидрометеоздат, 1974. — 638 с.

Михеев А.В., Галушин В.М., Гладков Н.А. и др. Охрана природы. — 3-е изд., перераб. — М.: Просвещение, 1987. — 256 с.

Наркевич И.П., Печковский В.В. Утилизация и ликвидация отходов в технологии неорганических веществ. — М.: Химия, 1984. — 240 с.

Охрана окружающей среды/Под ред. С.В. Белова. — М.: Высшая школа, 1983. — 264 с.

Проблемы сохранения, защиты и улучшения качества природных вод. — М.: Наука, 1982. — 172 с.

Рамад Ф. Основы прикладной экологии. — Л.: Гидрометеиздат, 1981. — 543 с.

Романенко В.Д., Кузьменко М.И., Евтушенко Н.Ю. и др. Радиоактивное и химическое загрязнение Днепра и его водохранилищ после аварии на Чернобыльской АЭС. — Киев: Наукова думка, 1992. — 194 с.

Сергейчик С.А. Древесные растения и окружающая среда. — Минск.: Урожай, 1985. — 111 с.

Сцурр С.Г., Барнес Б.В. Лесная экология. — М.: Лесная промышленность, 1984. — 479 с.

Сычев А.Я., Травин С.О., Дука Г.Г., Скурлатов Ю.И. Каталитические реакции и охрана окружающей среды. — Кишинев: Штиинца, 1983. — 272 с.

Телитченко М.М., Остроумов С.А. Введение в проблемы биохимической экологии: Биотехнология, сельское хозяйство, охрана среды. — М.: Наука, 1990. — 288 с.

Термические методы обезвреживания отходов/Под ред. К.К. Богушевской, Г.П. Беспамятнова. — Л.: Химия, 1975. — 176 с.

Фешбах М., Френдли-младший А. Экоцид в СССР. Здоровье и природа на осадном положении. — М.: Голос, 1992. — 308 с.

Фотосинтез/Под ред. Говинджи, т. 1,2. — М.: Мир, 1987. Т. 1 — 728 с. Т. 2 — 460 с.

Харламович Г.Д., Кудряшова Р.И. Безотходные технологические процессы в химической промышленности. — М.: Химия, 1978. — 280 с.

Химия окружающей среды/Под ред. Дж. О.М. Бокриса. — М.: Химия, 1982. — 672 с.

Цаповедов Н.С. Природные ресурсы земли и охрана окружающей среды. — М.: Недра, 1985. — 236 с.

Яблоков А.В., Остроумов С.А. Уровни охраны живой природы. — М.: Наука, 1985. — 175 с.

Aquatic chemical kinetics. Reaction Rates of Processes in natural waters. Ed. W. Stumm. John Willey, N.-Y. 1990. — 545 p.

Aquatic Surface chemistry. Chemical processes at the particlewater Interface/Ed. W. Stumm, John Willey, N.Y. 1987. — 520 p.

Balzani V., Carassiti V. Photochemistry of Coordination Compounds. N.-Y.: Acad. Press, 1970.

Odum E.P. Basic ecology. OBS College Publ. 1983. — 613 p.

Photochemistry of Environmental Aquatic Systems (ACS Symposium Series 327). Eds. R.G. Zika, W.J. Cooper, Amer. chem. Soc., Washington, D.C. 1987.

Quaderni di ricerca. Fecologia di Staltimento dei rifinti solidi yrbanì. — Roma, 1980. — 253 p.

Stumm W., Morgan J.J. Aquatic chemistry. John Willey. N.Y. 1981. — 780 p.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Введение	6
Глава 1. Проблемы охраны окружающей среды на современном этапе	11
§ 1.1. Биосфера и происхождение жизни на Земле	11
§ 1.2. Энергетический и материальный баланс биосферы	16
§ 1.3. Антропогенное воздействие на окружающую среду	26
§ 1.4. Ограниченность природных ресурсов	34
§ 1.5. Энергетика и экология	35
§ 1.6. Экономические и социальные проблемы охраны окружающей среды	51
Глава 2. Мониторинг состояния окружающей среды и методы анализа загрязняющих веществ	56
§ 2.1. Мониторинг как система наблюдения и контроля за состоянием окружающей среды	56
§ 2.2. Процессы массопереноса загрязняющих веществ	65
§ 2.3. Методы контроля загрязняющих веществ в объектах окружающей среды	67
Глава 3. Круговорот веществ в биосфере	84
§ 3.1. Круговорот кислорода, фотосинтез	84
§ 3.2. Круговорот азота	91
§ 3.3. Круговорот фосфора и серы	94
Глава 4. Экохимические процессы в атмосфере	99
§ 4.1. Физико-химические свойства атмосферы	99
§ 4.2. Химические процессы в верхних слоях атмосферы	102
§ 4.3. Химические процессы в тропосфере с участием свободных радикалов	108
§ 4.4. Вода в атмосфере	114
§ 4.5. Проблемы локального и глобального загрязнений воздушной среды	119
§ 4.6. Способы очистки газовых выбросов	138
Глава 5. Почвенные экосистемы и их загрязнение	153
§ 5.1. Почвенные ресурсы	153
§ 5.2. Физико-химические основы почвенного плодородия	156
§ 5.3. Почва и вода, эрозия почв	161
§ 5.4. Проблемы загрязнения почвенных экосистем	164
§ 5.5. Загрязнение почв пестицидами	170
§ 5.6. Утилизация и переработка твердых отходов	176

Глава 6. Химия и экология природных вод	184
§ 6.1. Краткие сведения о гидрохимии и гидробиологии	184
§ 6.2. Антропогенное эвтрофирование водоемов	191
§ 6.3. Лигандный состав и формы существования ионов переходных металлов в природных водоемах	197
§ 6.4. Внутриводоемный круговорот пероксида водорода и редокс-состояние водной среды	207
§ 6.5. Роль донных отложений в формировании качества водной среды	219
Глава 7. Процессы самоочищения водных экосистем	226
§ 7.1. Виды загрязнений и каналы самоочищения водной среды	226
§ 7.2. Физико-химические процессы на границе раздела фаз	227
§ 7.3. Микробиологическое самоочищение	231
§ 7.4. Химическое самоочищение	235
§ 7.5. Биогенное инициирование радикальных процессов самоочищения	242
§ 7.6. Свободные радикалы в природных водах	247
§ 7.7. Моделирование поведения загрязняющих веществ в природных водах	262
Глава 8. Редокс-каталитические процессы с участием кислорода и пероксида водорода	266
§ 8.1. Молекулярный кислород как окислитель. Образование и свойства металл-кислородных комплексов	266
§ 8.2. Механизмы активации пероксида водорода, образование и свойства сверхокисленных ионов металлов	273
§ 8.3. Типовые механизмы каталитических процессов окисления с участием O_2 , H_2O_2	276
§ 8.4. Перспективы технологического использования O_2 и H_2O_2 как экологически чистых окислителей	281
§ 8.5. Внутриклеточные окислительно-восстановительные процессы с участием O_2 и H_2O_2	284
Глава 9. Токсическое действие загрязняющих веществ	293
§ 9.1. Общие сведения о структуре и функции клетки	294
§ 9.2. Виды токсического воздействия загрязняющих веществ	307
§ 9.3. Биотестирование в оценке загрязнения водной среды	309
Глава 10. Химико-биологические процессы в сточных водах	314
§ 10.1. Характеристики сточных вод и виды их загрязнений	314
§ 10.2. Экохимические требования к очистке сточных вод	319
§ 10.3. Особенности биохимической очистки сточных вод	327

<i>Глава 11. Физико-химические и инженерные методы водоочистки и водо- подготовки</i>	351
§ 11.1. Подготовка питьевой воды	351
§ 11.2. Применение хлора, озона и пероксида водорода в обработке воды и очистке сточных вод	357
§ 11.3. Методы локальной очистки сточных вод	373
Заключение	390
Приложение	392
Рекомендуемая литература	396

Учебное издание

Скурлатов Юрий Иванович
Дука Георгий Григорьевич
Мизити Аурелио

ВВЕДЕНИЕ В ЭКОЛОГИЧЕСКУЮ ХИМИЮ

Редактор Т.С. Костян. Художник Ю.Д. Федичкин. Художественный редактор
Т.А. Коленкова. Технический редактор Е.И. Герасимова. Корректор Г.И. Кост-
рикова. Оператор Т.М. Дородных

ИБ № 9612

ЛР № 010146 от 25.12.91. Изд. № ХЕ—68. Сдано в набор 09.04.93.
Подп. в печать 02.09.94. Формат 60×88¹/₁₆. Бум. тип. № 2. Гарнитура русская.
Печать офсетная. Объем 24,5 усл.печ.л. 24,5 усл.кр.—отт. 24,66 уч.изд.л.
Тираж 3000 экз. Зак. № 235.

Издательство "Высшая школа", 101430, Москва, ГСП-4, Неглинная ул.,
д. 29/14.

Набрано на персональном компьютере издательства

Отпечатано в АООТ "Оригинал". 101898, Москва, Центр,
Хохловский пер., 7.