

**Министерство сельского хозяйства Российской Федерации**

**Федеральное агентство по сельскому хозяйству**

**Федеральное государственное образовательное учреждение  
высшего профессионального образования**

***ВОРОНЕЖСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ  
УНИВЕРСИТЕТ им. К. Д. Глинки***

***С. А. Соколова***

***ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ХИМИЯ***

***УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ***

**ДЛЯ СТУДЕНТОВ ФАКУЛЬТЕТА ТЕХНОЛОГИИ  
ЖИВОТНОВОДСТВА И ТОВАРОВЕДЕНИЯ**

**ВОРОНЕЖ**

**2008**

УДК 54:504.05  
ББК 24:20.1  
С 594

Печатается по решению редакционно-издательского совета Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки

Рецензенты :

Зав. кафедрой аналитической химии Воронежского государственного университета,  
д-р хим. наук *В. Ф. Селеменев*

Доцент кафедры химии Воронежского государственного агроуниверситета, канд.  
хим. наук *Л. Ф. Науменко*

**Соколова С. А.**

**С 594** Экологическая химия: Учебное пособие. – Воронеж: ФГОУ ВПО ВГАУ, 2008.

Учебное пособие соответствует программе курса "Экологическая химия" для студентов специальностей: 110401-"Зоотехния", 080401 - "Товароведение и экспертиза товаров".

Пособие состоит из четырех разделов. В разделе **"Основные понятия экологической химии"** даны основные определения, которыми оперирует экологическая химия, охарактеризованы основные поллютанты: тяжелые металлы, пестициды, радионуклиды, газообразные вещества. Дано представление о нормировании химических загрязнений окружающей среды.

В разделе **"Экохимические процессы. Основные загрязняющие компоненты. Источники их поступления в окружающую среду"** рассмотрены пути возникновения загрязнений земной атмосферы, водных ресурсов, почв и продуктов питания. Приведены схемы и описание основных биогеохимических циклов.

В разделе **"Органические соединения в организме человека и окружающей среде"** особое внимание уделено проблеме биологической конверсии трудноулавливаемых органических отходов крупных животноводческих ферм, накопления пестицидов в почвах, роли нефти в хозяйственной деятельности человека и окружающей среде, использования органических веществ как лекарственных средств против болезней человека и др.

В разделе **"Мониторинг поллютантов и очистка от них"** приведена классификация современных химических, физико – химических и физических методов исследования, с помощью которых в настоящее время осуществляется мониторинг состояния окружающей среды. Подробно описаны способы очистки воздуха, воды и других объектов от загрязнителей. Большое внимание уделено современным мембранным методам очистки, разделения и концентрирования веществ.

Табл. 7. Ил.35. Библиогр.: 39 назв.  
ISBN 5-7267-0402-9

© Соколова С. А., 2008

© ФГОУ ВПО ВГАУ им. К. Д. Глинки, 2008.

## ***1. Введение***

*Загрязнители окружающей среды оказывают вредное воздействие на человеческий организм, но наиболее коварными из них являются вещества, которые при проникновении в человеческий организм вызывают изменения в клетках мозга, и, как следствие этого – в поведении.*

*Дж. О. М. Бокрис*

**Предметом исследований экологической химии** являются химические процессы в окружающей среде в связи с изменениями, вносимыми в них деятельностью человека.

Экологические проблемы современности возникли в результате активного и в ряде случаев необдуманного вмешательства человека в тесное переплетение абиотических и биологических процессов, характеризующих облик биосферы Земли послеледниковой эпохи четвертичного периода. Проникновение в суть этих проблем и их решение требуют междисциплинарного подхода. Поэтому подготовка специалистов широкого профиля, знакомых с задачами экологической химии, становится в ряд главных приоритетов высшей школы.

Данная наука выступает как часть химии окружающей среды, так как изучает только те процессы, которые в конечном итоге определяют условия существования живых организмов (включая человека) на нашей планете. В поле зрения экологической химии находятся те части геосфер, в которых наблюдаются или могут происходить антропогенно обусловленные изменения химических процессов. В целом они совпадают с границами биосферы. За ее пределами в фокусе внимания экологической химии находятся верхняя тропосфера и стратосфера Земли.

Временные пределы изучаемых экологической химией процессов варьируются от долей минуты до нескольких столетий.

Экологическая химия использует все многообразие применяемых в химии методов анализа. Специфическими для данной науки являются методы, сочетающие высокоэффективное разделение (например, хроматография, мембранные процессы) и количественное определение с

одновременной идентификацией (масс-спектрометрия, спектроскопия в инфракрасной области, атомно-абсорбционная и т. п.).

Для выявления механизмов превращения отдельных загрязнителей окружающей среды или групп соединений под действием антропогенных факторов в рамках экологической химии широко применяются методы лабораторного и численного моделирования химических процессов в геосферах.

Таким образом, **экологическая химия** изучает химические процессы, протекающие в атмосфере, гидросфере, литосфере и биосфере; источники химических загрязнений, пути их миграции, последствия и контроль, а также методы анализа загрязнений, предотвращения и очистки от них.

## ***Раздел 1. Основные понятия экологической химии***

### ***1.1. Определение основных понятий***

Из 118 известных химических элементов живые организмы используют 30 – 40. В этом отношении человек по своей природе уникален, жизнеспособность человека обеспечивается примерно 40 химическими элементами, в то же время в своей деятельности он пользуется почти всеми имеющимися в природе элементами.

Основные элементы: углерод, кислород, водород, азот – необходимы организмам в больших количествах; их называют **макроэлементами**. Другие (например, В, Cu, Mn, Zn, Mo, Co) используются в относительно незначительных количествах, их относят к **микроэлементам**. Все химические элементы циркулируют в биосфере по определенным путям: из внешней среды в организмы и из них опять во внешнюю среду. Эти пути, в большей или меньшей степени замкнутые, называются **биогеохимическими циклами**.

**Поллютанты** (от латин. *pollutio* –марание) — это загрязняющие химические вещества, поступающие в природную среду и, в отдельных случаях, достигающие таких концентраций, которые оказываются вредными как для абиотических составляющих экосистем<sup>1</sup>, так и для живых существ, и особенно для самого человека. К таким продуктам относятся химические элементы, неорганические и органические соединения – синтетические или природного происхождения. **Эмиссией** называют выделение загрязняющего вещества в окружающую среду.

---

<sup>1</sup> **Экосистема** –единный природный комплекс, образованный живыми организмами и средой их обитания, в котором живые и косные компоненты связаны обменом веществ и энергии. Экосистема является саморазвивающейся термодинамически открытой системой. В отечественной литературе часто используется эквивалентное понятие "биогеоценоз".

**Иммиссия** – накопление организмами или экосистемой вредных веществ, содержащихся в окружающей среде. Вредное воздействие химических соединений может иметь как острый, так и хронический характер и проявляться после накопления этих веществ или продуктов их химических превращений, а также в результате синергических процессов.

**Ассимиляционная емкость экосистемы** – показатель максимальной динамической вместимости количества поллютантов, которое может быть за единицу времени накоплено, разрушено, трансформировано и выведено за пределы объема экосистемы без нарушения ее нормальной деятельности.

Загрязняющие химические продукты классифицируют:

- по природе загрязнителей (физические, химические, биологические);
- по агрегатному состоянию (газы, жидкости, твердые отходы);
- по стойкости загрязнения в естественной среде (разлагаемые, устойчивые);
- по виду или качеству природной среды, в которой распространяется загрязнение, (загрязняющие вещества в атмосфере, гидросфере, литосфере);
- по способу поражения организма (через пищу, при кожных контактах, при дыхании и т. д.)
- по источникам поступления, областям применения и характеру воздействия. Здесь можно выделить три группы веществ.

**Биоциды** (к ним, например, относятся инсектициды, гербициды, фунгициды) являются значимыми химическими продуктами, поскольку длительное время применяются в окружающей среде, а по своему назначению их действие направлено против живых существ.

**Добавки к пищевым продуктам и косметическим средствам** (консерванты, ароматизаторы, антиоксиданты и др.), которые непосредственно используются человеком.

**Удобрения, моющие средства и хлорированные растворители**, широко используемые в больших количествах.

Другим типом классификации химических продуктов является деление их на природные и несвойственные окружающей среде вещества (ксенобиотики). **Ксенобиотиками** (от греч. *xenos* – чужой и *bios*- жизнь) называют вещества, по биологическим свойствам чуждые биосфере и полученные исключительно в результате химического синтеза. Степень «несвойственности» таких химических веществ различна, так как по своей структуре они могут быть совсем близкими к природным веществам или полностью отличаться от них. Например, идентичные природным ароматические вещества, выпускаемые промышленностью; близкие к природным инсектициды – синтетические

пиретроиды, в противоположность соединениям с новой структурой, созданной человеком. Однако эти качественные показатели а priori не характеризуют вредность этих веществ.

Особую группу химических продуктов составляют **радиоактивные вещества**. Это химические элементы или их соединения — источники ионизирующего излучения, которое возникает при их распаде и оказывает сильное биологическое действие. В этом случае биологическое действие на окружающую среду вызвано не химическими или биологическими свойствами этих веществ, а их излучением. Доза излучения измеряется в единицах, соответствующих биологическому действию излучения, в бэрах (биологических эквивалентах рентгена, 1 бэр = 0,01 Дж/кг). Для химического воздействия такой единицы измерения не существует.

Воздействие излучения не специфично для состава излучающего вещества, являющегося объектом облучения, а зависит лишь от вида излучения и его энергии. Следует учитывать характер распределения радиоактивных веществ в окружающей среде и организмах, так как это распределение коррелирует с поглощенной дозой излучения, а его характер зависит от их природы.

В результате испытаний ядерного оружия, при которых в окружающую среду поступило большое количество радиоактивных веществ, и повысилась доза поглощенного излучения, проведены подробные исследования воздействия излучения на экосистему. Полученные при этом результаты, включая разработку национальных и международных правил и соглашений о предельных значениях параметров излучения, являются примером для организации аналогичных работ по проблемам воздействия химических продуктов на окружающую среду.

Эпидемиологические исследования и многочисленные эксперименты с животными показали, что многие химические вещества сопряжены с высокой степенью риска для здоровья человека и могут нанести непоправимый вред живым организмам, если их концентрация в окружающей среде будет возрастать. К таким химическим продуктам относятся, например, **соединения тяжелых металлов, диоксины, дибензофураны, бензантрацены, микотоксины, нафтиламины и нитрозоамины**. Для многих других химических веществ не имеется достаточных экспериментальных данных об эффектах их длительного воздействия на организм, что не позволяет сделать никаких выводов о степени потенциального риска при их использовании.

Ориентировочно, в настоящее время во всем мире производится около 80 тысяч видов химических продуктов. Каждый год на рынок поступает еще более тысячи новых соединений. Однако лишь немногие из них действительно обновляют перечень продукции, так что доля

фактического изменения номенклатуры продуктов составляет несколько процентов в год. Кроме того, если учесть, что во всем мире используется около 250 млн т органических химических продуктов, значительная часть которых после использования бесконтрольно попадает в окружающую среду, то становится очевидным, что данные соединения сами по себе могут изменить материальный состав окружающей среды во всем мире.

**Материальный состав окружающей среды** – это содержание химических соединений и живых организмов в окружающей среде, т. е. материальный состав биосферы (литосферы, гидросферы и атмосферы с находящимися на них живыми существами). Материальный состав окружающей среды в принципе устанавливается аналитическими методами. Понятие **качество материального состава окружающей среды** включает также и оценку этой среды, т. е. принимается во внимание непосредственное состояние экосистемы — воды, воздуха и почвы, а также продуктов питания и жилья человека. Под **биологическим использованием** понимают количество вещества, поступившее в организм за какое-то время и участвующее в обмене веществ. Пути проникновения вещества в организм (через кожу, органы дыхания или пищеварительный тракт) соответствуют различным возможностям его биологического использования.

Значение состава окружающей среды для человека определяется объемом суточного потребления — в среднем около 10 кг воздуха, двух литров воды и 1 кг твердых продуктов питания. Естественно, что изменения материального состава, а, следовательно, и концентраций веществ, а также изменения их возможного биологического использования приводят к нарушению качества окружающей среды.

### ***1.2. Основные контролируемые параметры и нормирование загрязнений окружающей среды***

Для определения показателей качества окружающей среды применительно к здоровью людей разрабатываются санитарно-гигиенические нормативы, определяющие предельно допустимые концентрации (ПДК) вредных веществ; предельно допустимые уровни (ПДУ) воздействия радиации, шума, вибрации, электромагнитных полей; предельно допустимые остаточные количества вредных веществ в продуктах питания (нитраты, гербициды, пестициды, минеральные удобрения, соли в питьевой воде), вредных микроорганизмов и других биологических веществ.

**ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ (ПДК)** – экологический норматив, максимальная концентрация загрязняющего

химического вещества в компонентах ландшафта, которая при повседневном влиянии в течение длительного времени не вызывает негативных воздействий на организм человека или другого рецептора.

В России ПДК вредных веществ нормирована действующим ГОСТ.

**ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ** (англ., maximum permissible matter concentration in the water) – концентрация вещества в воде, выше которой вода непригодна для одного или нескольких видов водопользования. ГОСТ 27065-86

**ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩЕГО ПОЧВУ ВЕЩЕСТВА** (англ., maximum permissible matter concentration of soil pollutant) — максимальная концентрация загрязняющего почву вещества, не вызывающая негативного прямого или косвенного влияния на природную среду и здоровье человека. ГОСТ 27 59 3-88

**ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМАЯ КОНЦЕНТРАЦИЯ ПРИМЕСИ В АТМОСФЕРЕ** (англ., maximum permissible concentration) –максимальная концентрация примеси в атмосфере, отнесенная к определенному времени осреднения, которая при периодическом воздействии или на протяжении всей жизни человека не оказывает на него вредного действия, включая отдаленные последствия. ГОСТ 17.2.1.04-77

**ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЙ ВЫБРОС (ПДВ)** (англ., maximum permissible discharge) – научно-технический норматив, устанавливаемый из условия, чтобы содержание загрязняющих веществ в приземном слое воздуха от источника или их совокупности не превышало нормативов качества воздуха для населения, животного и растительного мира. ГОСТ 17.2.1.04-77

**ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЙ СБРОС ВЕЩЕСТВА В ВОДНЫЙ ОБЪЕКТ (ПДС)** (англ., maximum allowable discharge of substances into water body) – масса веществ в сточных водах, максимально допустимая к отведению с установленным режимом в данном пункте водного объекта в единицу времени с целью обеспечения норм качества в контрольном пункте. **Примечание:** предельно допустимый сброс устанавливается с учетом предельно допустимой концентрации веществ в местах водопользования, ассимилирующей способности водного объекта и оптимального распределения массы сбрасываемых веществ между водопользователями, сбрасывающими сточные воды. ГОСТ 17.1.1.01-77

Для населенных пунктов существуют также другие нормативы. ПДК<sub>н.п.</sub>- предельно допустимая концентрация вредного вещества в атмосферном воздухе населенного пункта. ПДК<sub>м.р.</sub> –максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест (мг/м<sup>3</sup>), которая не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека (ощущение запаха, световой чувствительности глаз, и др.) при

кратковременном воздействии загрязнителя (в течение 20 мин). ПДК<sub>с.с.</sub> — среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест (мг/м<sup>3</sup>), которая не должна оказывать вредного воздействия (общетоксического, канцерогенного и др.) в условиях круглосуточного вдыхания (усреднение проводится за период 24 ч).

Установление ПДК загрязняющих веществ в почве представляет определенные сложности по нескольким причинам. Во-первых, почва является менее подвижной средой, чем вода и воздух, поэтому аккумуляция химических веществ в ней может происходить в течение длительного времени. Во-вторых, сильная микробиологическая активность вызывает трансформацию поступающих в почву веществ, способствует их дегидратации и миграции. И, наконец, почвы по своему химическому составу очень неоднородны, поэтому установить унифицированные уровни ПДК для них является довольно трудной задачей.

Для хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования установлены лимитирующие признаки вредности: общесанитарный (воздействие вредного вещества на процессы естественного самоочищения воды в водоеме); органолептический (изменение свойств воды, обнаруживаемые осязанием и обонянием); санитарно-токсикологический (воздействие вещества на здоровье людей).

Под **качеством природной окружающей среды** понимается такое состояние ее экологических систем, при котором постоянно обеспечивается протекание обменных процессов энергии и веществ между природой и человеком на уровне, обеспечивающем воспроизводство жизни на Земле.

Воздействие человека на окружающую среду и негативные последствия его деятельности создали проблему регулирования качества среды, в которой живет и проявляет себя человек. **Нормирование качества окружающей природной среды** — это процесс разработки и придания юридической формы научно обоснованным нормативам в виде показателей предельно допустимых воздействий человека на окружающую природную среду.

**Методика нормирования химических веществ включает этапы:**

- математическое моделирование эксперимента с использованием существующих моделей и выявленных закономерностей поведения химических веществ в элементах экосистем, их стабильности, процесса распределения, а также в целях определения целесообразности нормирования конкретного вещества и условий лабораторного

эксперимента;

- изучение стабильности химических веществ и определение величины показателя вредности (транслокационного, миграционного воздушного, миграционного водного, общесанитарного);
- проверка (уточнение) полученных на лабораторной модели данных в природном эксперименте, научное обоснование ПДК для конкретных климатических условий и региона;
- изучение состояния здоровья населения при наличии в отходах данного химического вещества в конкретном регионе, характеризующимся определенным климатом и ландшафтом;
- определение предельно допустимого уровня внесения (ПДУВ) химических веществ в конкретном почвенно-климатическом регионе.

## ***Раздел 2. Экохимические процессы. Основные загрязняющие компоненты, источники их поступления в окружающую среду***

### ***2.1. Газовый состав воздушной среды и основные загрязняющие компоненты***

Воздух атмосферы обеспечивает человека, животных и растительный мир жизненно необходимыми газовыми компонентами, особенно кислородом и углекислым газом. Химический состав чистого сухого воздуха указан в таблице 2.1. Без кислорода невозможно дыхание, т.е. энергетика многоклеточных животных. Наряду с обеспечением процессов жизнедеятельности молекулярный кислород играет исключительную роль в предохранении живых организмов от воздействия коротковолнового ультрафиолетового излучения Солнца. Молекулы кислорода поглощают УФ-излучение с длиной волны  $\lambda < 242$  нм.

Воздух является окислительной средой. Например, если бы содержание кислорода в атмосфере было бы не 21, а 25%, то это привело бы к возгоранию дерева даже под проливным дождем, т.е. все растения на земле были бы давно уничтожены! А при 10% содержании кислорода в атмосфере — не могли бы гореть даже совершенно сухие дрова.

Изменение содержания углекислого газа в атмосфере всего лишь на тысячные доли процента меняет ее проницаемость для отраженных от земной поверхности тепловых лучей. Следовательно, определенное содержание  $\text{CO}_2$  в атмосфере очень важно для поддержания нужного температурного режима планеты. Увеличение же доли углекислого газа до 0,1 % приводит к затруднению дыхания, а выше 4% — вызывает

аварийную ситуацию.

Озоновый слой атмосферы Земли оберегает все живое от смертельных доз ультрафиолетового излучения Солнца (озоновый слой поглощает излучение с несколько большей длиной волны, чем кислород,  $\lambda < 320$  нм). В то же время озон, находящийся в нижних слоях атмосферы играет негативную роль, так как является основным компонентом фотохимического смога.

Озон (от *греч.* - пахнущий) ощущается по запаху свежести в грозовой период, при работе копировальных или лазерных установок, кварцевых ламп, когда его концентрация увеличивается в десятки раз против обычной. Внутри закрытых помещений озон быстро реагирует с предметами обстановки помещения и стенами, что резко снижает его содержание. При больших концентрациях он способен «сжечь» легкие человека, это сильнейший окислитель, а по токсичности превосходит циановодородную кислоту. ПДК озона в воздухе равна  $100 \text{ мкг/м}^3$  (при концентрации  $200 \text{ мкг/м}^3$  появляется кашель и хрипота). Озон в приземном слое может создать зону размером до  $1000 \text{ км}^2$ , которая распространяется ветром по параллелям земного шара подобно любому другому загрязнению. Поскольку концентрация озона в приземном слое непрерывно возрастает (до 1 % за год), то возникает еще одна проблема: борьба с озоном в нижних слоях атмосферы.

Следовательно, для обеспечения жизни на Земле должно быть соблюдено относительно постоянное соотношение газового баланса в атмосфере. Наиболее вредными веществами являются **оксид серы (IV), оксиды азота, оксид углерода (II), твердые вещества и углеводороды**. Основные вредные вещества указаны в таблице 2.2. Основными их называют потому, что они поступают в атмосферу в очень больших количествах. Определение их как вредных веществ оправдано, так как они в локальных или региональных масштабах обнаруживаются в воздухе в таких концентрациях, которые приводят к вредным воздействиям на организм человека.

Все имеющиеся на земле неорганические и органические вещества могут поступать в атмосферу в виде аэрозолей и газов.

**Атмосферный аэрозоль** – это гетерогенная система, состоящая из твердых или жидких частиц, диспергированных в газе. К ним относятся пыль, дым, туман, мгла и смог.

**Пыль** – это система, состоящая из твердых частиц, образующихся при дроблении, размоле, перегрузке сыпучих материалов. В составе пыли преобладают:  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SeO}_2$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ . Размеры твердых частиц могут варьироваться в широких пределах.

**Дым** – это дисперсная система, состоящая из твердых частиц,

образующихся в процессе горения угля, нефти, древесины. Такие частицы имеют размер <1мкм.

Таблица 2.1. Концентрация газов в атмосфере (концентрация основных компонентов дана в объемных %)

Вещество	Концентрация в чистом сухом воздухе на уровне моря
Азот (N <sub>2</sub> )	78.084%
Кислород (O <sub>2</sub> )	20.947%
Аргон (Ar)	0.934%
Водяной пар (H <sub>2</sub> O)	Не учитывается
Оксид углерода IV (CO <sub>2</sub> )	354 см <sup>3</sup> /м <sup>3</sup> (млн <sup>-1</sup> )
Неон (Ne)	18.18 млн <sup>-1</sup>
Криптон (Kr)	1.14 млн <sup>-1</sup>
Метан (CH <sub>4</sub> )	2 млн <sup>-1</sup>
Гелий (He)	5.24 млн <sup>-1</sup>
Озон (O <sub>3</sub> )	<0.07 млн <sup>-1</sup> (летом) < 0.02 млн <sup>-1</sup> (зимой)
Ксенон (Xe)	0.087 млн <sup>-1</sup>
Оксид азота I (N <sub>2</sub> O)	0.5 млн <sup>-1</sup>
Оксид углерода II (CO)	Следы
Водород (H <sub>2</sub> )	0.5 млн <sup>-1</sup>
Аммиак (NH <sub>3</sub> )	Следы
Оксид азота IV (NO <sub>2</sub> )	<0.02 млн <sup>-1</sup>
Оксид азота II (NO)	Следы
Оксид серы IV (SO <sub>2</sub> )	<1 млн <sup>-1</sup>
Сероводород (H <sub>2</sub> S)	Следы

**Мгла** – это смесь, состоящая из твердых частиц, паров и воды.

**Туман** – это дисперсная система, состоящая из капель жидкости (H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, углеводороды), образующихся при конденсации паров жидкости или при диспергировании жидкости в газе. При коалесценции могут быть получены крупные капли (>100мкм), которые подвержены действию силы тяжести. Мелкие капли переохлаждаются до температуры –40°С. Туманы имеют как природное, так и промышленное происхождение.

**Смог**(от англ. *smoke* (дым) и *fog* (туман)) – это дисперсная система, представляющая собой совокупность дыма и тумана, которая может также содержать продукты фотохимических реакций. Размеры частиц не превышают 1мкм.

Таблица 2.2. Виды загрязнений воздуха

Загрязнение	Содержание в % по отношению ко всем примесям	ПДК, мг/м <sup>3</sup> (среднесуточная)
Угарный газ, СО	48.5	1.0
Оксиды азота, NO <sub>x</sub>	15.0	0.085
Оксиды серы, SO <sub>x</sub>	8.0	0.05
Углеводороды	13.7	0.15
Твердые частицы	14.8	-

По данным за 1999 год на долю (%) предприятий промышленности ряда отраслей России в общем выбросе загрязняющих веществ в атмосферу пришлось:

энергетическая.....	26,3
цветная металлургия.....	17,1
черная металлургия.....	14,2
нефтедобывающая.....	8,6
машиностроение.....	5,7
нефтеперерабатывающая.....	5,6
строительных материалов.....	4,9
химическая и нефтехимическая.....	3,3
деревообрабатывающая.....	2,9
газовая.....	1,7
пищевая.....	1,3
оборонная.....	1,2
легкая.....	0,6
микробиологическая.....	0,3

Таким образом, загрязнение воздуха происходит в основном за счет сжигания топлива как в двигателях внутреннего сгорания, так и при работе отопительных систем промышленных предприятий (в том числе от лесных пожаров), выбросов газов, пепла и пыли (в том числе при извержениях вулканов), разложения органических веществ. Поэтому актуальным является вопрос об эффективном и качественном сжигании топлива в котельных, промышленных печах, агрегатах, двигателях внутреннего сгорания на основе оптимального соотношения топливо-воздух.

Если в 70-х годах прошлого века доля загрязнений, вносимых автотранспортом в атмосферу, составляла менее 13 %, то в настоящее

время она превысила 60 % и продолжает расти. Поэтому наиболее значимыми загрязнителями воздуха являются угарный газ и углеводороды, образующиеся при неполном сгорании бензинов.

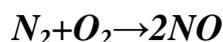
Таблица 2.3. Основные загрязнители атмосферного воздуха и их среднегодовая концентрация (мг/м<sup>3</sup>)

Загрязнитель, его среднегодовая концентрация, мг/м <sup>3</sup>	Источник	Воздействие на окружающую среду
Твердые частицы (пыль, зола), 0,04-0,4	Сжигание до 240 млн т топлива	Снижение видимости; облачность, туманы, смог. Загрязнение материков. Снижение температуры земли при длительном воздействии
Оксиды азота, 0,05-0,2	Окисление атмосферного азота, сжигание топлива до 55 млн т в год	Поглощение солнечного света, образование фотохимических смогов, туманов, снижение урожайности, разрушение ряда материалов, лесов, снижение содержания гемоглобина в крови
Оксид углерода (II), 1-50	Неполное сгорание топлива, до 350 млн т/год	Снижение содержания гемоглобина в крови
Летучие углеводороды, до 3 мг/м <sup>3</sup>	Неполное сгорание топлива, до 80 млн т/год	Поражение растений при концентрации выше 0,02 мг/м <sup>3</sup> , раздражающее действие на глаза

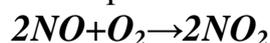
## ***2.2. Химические реакции в атмосфере***

### ***2.2.1. Реакции, протекающие в нижних слоях атмосферы***

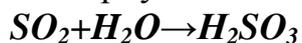
Образование оксидов азота связано прежде всего с работой автомобильного транспорта. В условиях работы двигателей внутреннего сгорания (при температуре выше 1000 °С) азот может соединяться с кислородом по реакции:



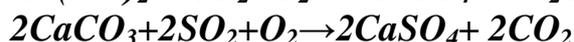
В меньшей степени идет образование оксида азота (IV), так как реакция взаимодействия NO с кислородом требует высокой температуры, а выхлопные газы быстро остывают:



Большая часть оксидов серы попадает в атмосферу при сжигании серосодержащих видов топлива. Соединяясь с водяным паром, SO<sub>2</sub> и SO<sub>3</sub> превращаются в сернистую и серную кислоты соответственно:



90% оксидов серы можно удалить, обрабатывая продукты сгорания в дымоходных трубах гашеной известью или известняком:



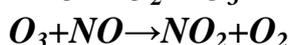
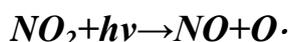
Распыленную с помощью pulverизатора гашеную известь вдувают в поток газов, проходящий через дымоходную трубу.

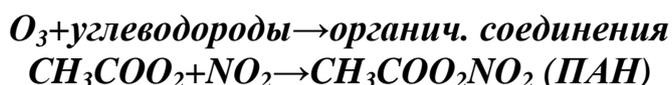
В декабре 1952 г. в Лондоне погибло 3200 человек из-за высокой концентрации сернистой кислоты в низких слоях атмосферы. С тех пор данный вид загрязнения носит название «**лондонский смог**».

Таблица 2.4. Сравнительная характеристика «лондонского» (влажного) и фотохимического смогов

Характеристика	Лос-Анджелес	Лондон
Температура воздуха	24-32°C	-2-4°C
Относительная влажность	<70%	85%
Тип изменений	Падение температуры на высоте 1000 м	Излучение на высоте нескольких сотен м
Скорость ветра	<3м/с	Безветренно
Видимость	<0.8-1.6 км	<30м
Месяцы наиболее частого проявления	Август- сентябрь	Декабрь – январь
Основные виды топлива	Бензин	Уголь
Основные компоненты смога	O <sub>3</sub> , NO, NO <sub>2</sub> , CO, органические вещества	H <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O, CO, соед. Серы
Время максимального сгущения	Полдень	Раннее утро
Воздействие на здоровье	Раздражение легких и слизистых оболочек (ПАН)	Раздражение бронхов, кашель (SO <sub>2</sub> , копоть)
Повреждаемые материалы	Резина	Железо, бетон

В настоящее время основной угрозой для горожан является **фотохимический смог** («лос-анджелесского типа»), обусловленный присутствием в атмосфере оксидов азота:

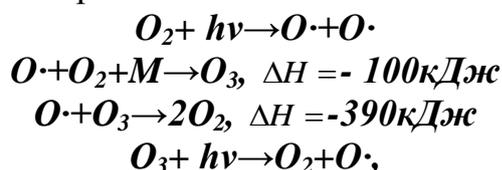




Газы, характерные для фотохимического смога, озон и оксиды азота, ухудшают дыхание. Озон ослабляет работу легких. Кислородсодержащие органические соединения, например альдегиды, вызывают раздражения глаз, носа и горла, а также головную боль. Азотсодержащие вещества, образующиеся в результате реакций между оксидами азота и различными органическими соединениями дыма, также вызывают раздражения слизистых оболочек. Наиболее известный из азотсодержащих раздражителей – пероксиацетилнитрат (ПАН)  $CH_3COO_2NO_2$ .

### 2.2.2. Фотохимические реакции

Важнейшей особенностью химических процессов, протекающих в атмосфере, является образование долгоживущих метастабильных атомов и молекул. Активация молекул происходит в результате поглощения электромагнитного излучения. Такого рода реакции называются **фотохимическими**. В результате взаимодействия возникающих в первичном акте активных молекул и частиц протекают их реакции с другими молекулами и частицами. В качестве примера можно привести процессы, идущие при образовании озонового слоя в стратосфере:



где M –  $N_2$  или  $O_2$ . Значительное выделение тепла в данных реакциях объясняет рост температуры в стратосфере по мере увеличения высоты.

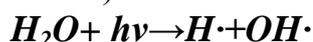
Основными типами фотохимических реакций в атмосфере являются:

- фотоионизация ( $NO + h\nu \rightarrow NO^+ + e$ );*
- фотодиссоциация ( $O_2 + h\nu \rightarrow O \cdot + O \cdot$ );*
- фотовозбуждение ( $H(s^2) + h\nu \rightarrow H(p^2)$ );*
- флюоресценция или люминесценция ( $Na(p^2) \rightarrow Na(s^2) + h\nu$ );*
- радиативная рекомбинация ( $O^+ + e \rightarrow O \cdot + h\nu$ );*
- фотоотлипание ( $O^+ + h\nu \rightarrow O \cdot + e$ );*
- радиативное прилипание ( $e + O_3 \rightarrow O^+ + h\nu$ ) и др.*

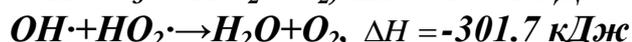
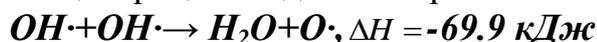
### 2.2.3. Химические реакции, контролирующие содержание водяных паров в атмосфере

Большое количество водных источников на земной поверхности обуславливает довольно высокие концентрации водяного пара на малых высотах. С увеличением высоты доля воды уменьшается. Доказательством присутствия воды в мезосфере является наблюдение редкого типа облаков (серебристых), которые находятся на высоте ~80 км.

На высоте ~100 км водяные пары диссоциируют под действием солнечного излучения ( $\lambda < 200\text{ нм}$ ):

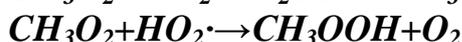
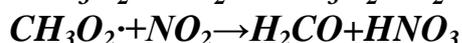
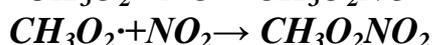
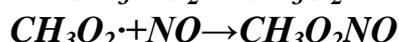
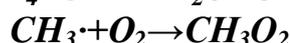
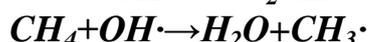
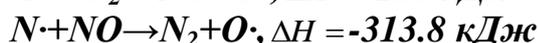
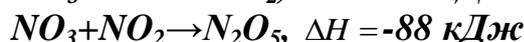
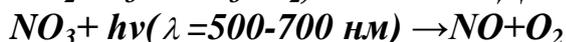
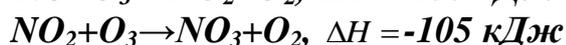
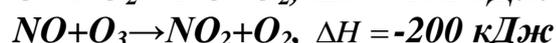


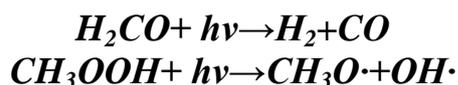
Ниже приведены реакции с участием водорода и кислорода, контролирующие концентрацию водяных паров в атмосфере:



### 2.2.4. Реакции с участием оксидов азота, оксидов углерода и метана

Эти реакции наиболее разнообразны. Ниже приведены лишь некоторые из них.

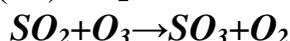




Примечательно, что многие из этих реакций являются экзотермическими.

### 2.2.5. Химические реакции, протекающие с участием соединений серы

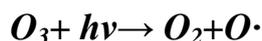
До сих пор систематически велись только измерения содержания соединений серы в стратосфере, однако процессы их образования все еще окончательно не ясны. Наиболее достоверной представляется реакция между оксидом серы (IV)  $SO_2$  и озоном.



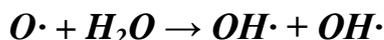
Необходимо также учитывать и возможность взаимодействия  $SO_2$  с радикалами типа  $OH\cdot$ .



Для тропосферы установлено образование сульфатов в результате реакции  $SO_2$  с радикалами  $OH\cdot$ , которые образуются по цепным реакциям, сопровождающим фотолиз (разложение под действием электромагнитного излучения) озона. Содержание озона в тропосфере составляет 10—100 млрд<sup>-1</sup> (млрд<sup>-1</sup> – миллиардные доли, или число частей на миллиард). Под действием света озон претерпевает превращения, образуя либо атомарный кислород в основном состоянии  $O(p^3)$ , либо возбужденный атом кислорода  $O(d^1)$  и метастабильную молекулу  $O_2$  в синглетном состоянии (низший уровень возбужденного состояния с энергией, превосходящей энергию основного состояния всего лишь на 91.1 Дж):



Возбужденный кислород с атмосферными парами воды может образовать радикалы  $OH\cdot$ :



Исключительно высокорационноспособные радикалы  $OH\cdot$  дают с  $SO_2$  серную кислоту:



В эту реакцию вступает не только  $SO_2$  антропогенного происхождения, но и оксид серы, полученный из восстановленных форм природных соединений серы, которые, видимо, окисляются с помощью радикалов  $OH\cdot$  в  $SO_2$ . Тропосферные аэрозоли серной кислоты, в отличие от стратосферных аэрозолей, могут сохраняться в атмосфере только несколько суток — они либо выпадают в осадки вместе с дождями, либо откладываются в твердом виде.

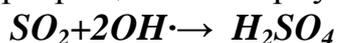
В тропосфере нейтрализация кислотных загрязнений осуществ-

вляется в первую очередь пылевидными частицами щелочного и щелочноземельного характера. В настоящее время эти процессы не получили количественной оценки. Они играют большую роль в промышленных районах и больших городах.

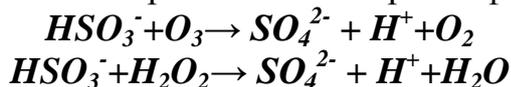
Пыль и аэрозоли играют важную роль при коррозионных процессах на металлах и силикатных покрытиях, так как они образуют отложения на гладких поверхностях. Пыль, как правило, содержит гигроскопичные включения, к ним в первую очередь относятся сульфаты и хлориды, которые удерживают влагу. Во влажной пленке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



которая либо под каталитическим воздействием включений различных тяжелых металлов, либо по реакции с радикалами  $OH$ , образованными фотохимическим путем, превращается в серную кислоту по уравнению:



Образование сульфат-анионов происходит с участием сернокислотных аэрозолей, фотохимически образованных в тропосфере:



Они отлагаются на поверхности металлов и каменной облицовке. Таким путем возникают особенно характерные для больших городов и их окрестностей тончайшие налеты сульфатов на всех открытых поверхностях. Серная кислота, удержанная осадками пыли и аэрозолей, вызывает значительно более сильную коррозию камня, стекла и металлов, чем в отсутствие этих загрязнений в атмосфере.

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

### ***2.3. Кислотные выбросы***

Кислотные выбросы оказывают свое воздействие далеко за пределами страны, создающей это загрязнение. Источником кислотных дождей ( $pH < 5.6$ ) являются продукты сгорания органического топлива. Среди загрязнителей наиболее существенны оксиды серы и азота, претерпевающие в атмосфере фотохимические реакции. Попадая в атмосферу, эти загрязнители могут разноситься ветром на тысячи километров от источника и возвращаться на землю с дождем, снегом или туманом. Кислотные дожди меняют кислотность озер, рек и почвы в местах выпадения. Многие

животные и растения не могут выжить в условиях повышенной кислотности.

По наблюдениям Воронежского гидрометцентра рН выпадаемых осадков характеризуется следующими средними показателями (табл. 2.5).

Таблица 2.5. Средние значения водородного показателя выпадаемых осадков в зависимости от времени года.

Месяц	январь	февраль	март	апрель	май	июнь	июль	август	сентябрь	октябрь	ноябрь	декабрь
рН осадков	6.2	6.0	6.2	6.1	6.4	6.2	6.0	6.0	6.1	6.2	6.2	6.2

Рассматривался процесс изменения химического состава атмосферных осадков за тридцатилетний период в городе Воронеже.

По величине рН осадки делят на следующие группы:

<i>СИЛЬНОКИСЛЫЕ</i>	<i>pH &lt; 3</i>
<i>КИСЛЫЕ</i>	<i>pH 3- 5</i>
<i>СЛАБОКИСЛЫЕ</i>	<i>pH 5 – 6.5</i>
<i>НЕЙТРАЛЬНЫЕ</i>	<i>pH 6.5 – 7.5</i>
<i>СЛАБОЩЕЛОЧНЫЕ</i>	<i>pH 7.5-8.5</i>
<i>ЩЕЛОЧНЫЕ</i>	<i>pH 8. 5 – 9.5</i>
<i>СИЛЬНОЩЕЛОЧНЫЕ</i>	<i>pH &gt; 9.5</i>

Большая часть антропогенных выбросов SO<sub>2</sub> связана с энергетикой и промышленностью. Время пребывания SO<sub>2</sub> в атмосфере в среднем исчисляется двумя неделями. Этот промежуток времени слишком мал, чтобы газ мог распространиться в глобальном масштабе. Поэтому в соседних географических районах, где осуществляются как большие, так и умеренные выбросы диоксида серы, в атмосфере может наблюдаться большое различие концентраций SO<sub>2</sub>. Таким образом, проблема SO<sub>2</sub> возникает в первую очередь в высокоразвитых промышленных странах и у их ближайших соседей.

В течение прошедших десятилетий был накоплен значительный опыт по изучению воздействия выбросов SO<sub>2</sub>, так как они отрицательно влияют на растительность. Была предпринята попытка строительства высоких труб для того, чтобы добиться смешения выбросов SO<sub>2</sub> с возможно большими объемами воздуха. В непосредственной близости от источника выбросов этот метод себя оправдал, однако не удалось добиться такого разбавления, чтобы

уменьшенная концентрация физиологически не представляла опасности.

Легкорастворимый в воде, образующий кислоту газ может разноситься мощными потоками воздуха на сотни километров (до 1500 км). При этом в облаках идет реакция образования кислот и возможно выпадение кислотных дождей.

Наряду с  $\text{SO}_2$  в атмосферу выбрасываются и другие газы кислотного характера:  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$ ,  $\text{NO}_2$ . Выбросы  $\text{HCl}$ ,  $\text{HF}$  носят локальный характер – производство эмалей, фарфора, сжигание отходов и установки для пиролиза (выделение  $\text{HCl}$ ), производство алюминия, стекольное производство (выделение  $\text{HF}$ ). Роль  $\text{NO}_2$  будет подробнее разобрана в дальнейшем.

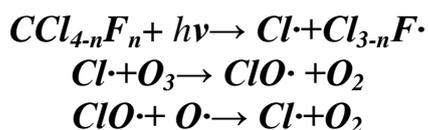
#### ***2.4. Долговременные глобальные следствия антропогенной эмиссии газов в атмосферу***

Долговременными глобальными следствиями антропогенной эмиссии газов в атмосферу являются:

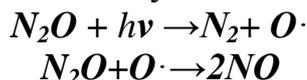
- 1) уменьшение озонового слоя стратосферы;
- 2) увеличение среднегодовой температуры на планете "**парниковый эффект**".

Озоновый слой атмосферы Земли оберегает все живое от смертельных доз ультрафиолетового излучения Солнца. В настоящее время ученые констатируют, что этот слой не только утончается, но в нем появляются огромные по площади дыры. Они возникают все чаще над обширными территориями и существуют от нескольких дней до недель. Избыток ультрафиолета, проникающего через озоновые дыры, увеличивает опасность заболевания раком кожи (снижение общего содержания озона на 1% вызывает рост вероятности заболевания на 2,3%), катарактой, ослабляет иммунную систему, способствует росту числа вирусных заболеваний. А воздействие ультрафиолета на молекулы наследственности (ДНК) необратимо. Дальнейшее развитие цивилизации такими же темпами приведет к утоньшению озонового слоя через 30 лет на 20 %, что означает гибель фитопланктона, а затем и других клеточных структур.

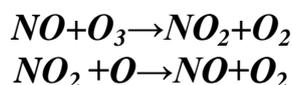
Существует несколько гипотез о причинах разрушения озонового слоя. В 1974 году Столярски и Сисрон высказали предположение, что стратосферный озон может разрушаться под действием атомарного хлора. В том же году Молина и Роулэнд привлекли внимание к фреонам (фторхлоруглеводородам) как возможным источникам хлора для этих реакций:



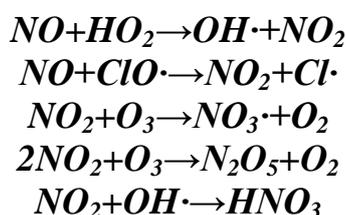
Предположение об участии оксида азота (II) в каталитическом разрушении озона было высказано независимо друг от друга Джонстоном и Крутценом в 1971 году. Источником попадания NO в стратосферу была названа сверхзвуковая авиация. Несколько ранее в 1967 году Бейтс и Хейз упоминали о возможности проникновения в стратосферу оксида азота (I) с последующим образованием из него NO:



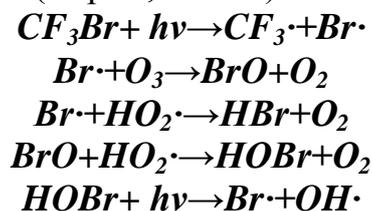
N<sub>2</sub>O попадает в атмосферу в результате деятельности некоторых групп почвенных микроорганизмов, а также процессов окисления азота воздуха. Химические реакции с участием оксида азота (II), приводят к разрушению озона:



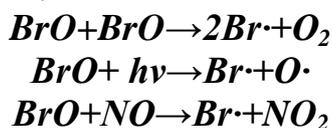
Следует также учитывать и другие химические процессы, влияющие на содержание NO<sub>x</sub> в стратосфере. В число таких важных газофазных реакций входят следующие:

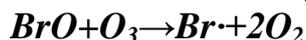
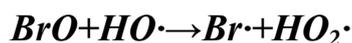


В настоящее время считается, что наиболее эффективно разрушение озона идет под действием активных атомов брома. Один атом брома способен разрушить до ста тысяч молекул O<sub>3</sub>, прежде чем он будет удален из стратосферы (Ларин, 1991г.).

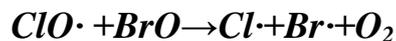


Образовавшиеся в данных реакциях соединения распадаются легче, чем это происходит с хлорсодержащими веществами и частицами. Кроме того, оксид брома вступает в приведенные ниже реакции, не имеющие аналогов в хлорном цикле:





Наконец, оксид брома может вступать в реакцию с ClO, в результате чего возникают две активные частицы – атомы хлора и брома:



О путях решения проблемы разрушения озонового слоя существуют разные мнения:

- снизить количество выпуска фреонов и галонов (CF<sub>n</sub>Br<sub>4-n</sub>);
- обеспечить производство в больших количествах (до 30 млн т в год) озона в стратосфере на специальных платформах, оснащенных лазерами;
- извлекать атомы хлора и брома из тропосферы с помощью сверхвысокочастотного излучения, идущего от земли.

В последнее время возникло предположение, что в разрушении озонового слоя участвует также метан, однако достоверных теорий о разрушении озона метаном пока не предложено.

**«Парниковый эффект»** — это удержание значительной части тепловой энергии Солнца у земной поверхности.

Впервые мысль о «парниковом эффекте» была высказана Фурье в 1827 г. Понятие парникового эффекта было сформулировано в 1863 г. Тиндаллем. В 1896 г. Аррениус показал, что углекислый газ (диоксид углерода), составляющий ничтожную часть атмосферы (примерно 0,03%), поддерживает ее температуру на 5 – 6 °С выше, чем если бы этот газ отсутствовал. В 1938 г. Каллендер впервые высказал предположение о возможном влиянии антропогенных выбросов углекислого газа на климат. В 70-е годы XX века было доказано, что другие газы (например, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O) в еще меньших количествах, чем диоксид углерода, дают ощутимый парниковый эффект. В 70 — 80-е годы были поставлены численные эксперименты, в том числе и в СССР, которые показали, что при удвоении концентраций углекислого газа возможно потепление глобального климата на 2-4°С, а в полярной области Северного полушария — на 6-8 °С.

К настоящему времени сложился стереотип парникового эффекта и его влияния на глобальный климат, который состоит в следующем.

**1.** Происходит постоянное и нарастающее увеличение выбросов в атмосферу «парниковых газов», прежде всего диоксида углерода. Источники последнего — сжигание угля и других углеродсодержащих видов топлива, нефти, газа и производных продуктов, прежде всего бензина и т. п., в топках ТЭЦ, двигателях автомобилей и т. д. Выбросы диоксида углерода особенно резко увеличились за последние 30 — 35 лет в главных промышленных центрах мира: США, Западной Европе, бывшем

СССР. Еще более быстрыми темпами увеличиваются выбросы других газов, усиливающих парниковый эффект, — метана, оксидов азота, галогенуглеводородов. По некоторым оценкам, на последние годы приходится 15-20 % «парникового эффекта». Только в 1988 г. вследствие уничтожения тропического леса в атмосферу попало 5,5 млрд т углерода. Если такая нагрузка будет сохраняться, то с 2010 г. в атмосферу будет ежегодно поступать в среднем 10 млрд т углерода.

2. В результате выбросов в атмосферу на планете возросла и продолжает увеличиваться среднегодовая температура. По некоторым оценкам, в 1890-е годы для мира в целом она составила 14,5 °С, а в 1980-е — 15,2°С. Изменения температуры происходят неравномерно в различные временные периоды. Так, в течение 1940 — 1970 гг. показатель оставался стабильным, однако всего за 7 — 8 лет в 80-е годы он сразу возрос до названной величины. Конечно, увеличение температуры на 0,7 °С за 90 лет не кажется значительным, но опасность может таиться в самой тенденции роста. По прогнозам, в 2030 — 2050 гг. среднегодовая температура в мире может оказаться на 1,5 — 4,5 °С выше нынешней, т.е. на Земле будет теплее. Темпы потепления в первой половине XXI века могут стать в 5 — 10 раз выше, чем в прошлом столетии.

3. Последствия потепления для населения и экономики разных стран могут оказаться различными и иметь как отрицательные, так и положительные стороны. Обсуждается, что и где возьмет верх. В глобальном масштабе чрезвычайно высокие темпы изменений, которые прогнозируются в настоящее время, чреваты трудностями или даже невозможностью достаточно быстрой адаптации к новым условиям. Так, может оказаться, что уровень Океана поднимется на 0,5 –1 м к середине и на 2 м к концу XXI века, в результате чего будут затоплены значительные территории суши. Увеличится число метеокатастроф. Все это отразится на биоте: может резко сократиться видовое разнообразие флоры и фауны, увеличатся масштабы обезлесивания, начнется необратимое разрушение экосистем.

4. Статистика показывает, что прогнозы ученых не являются утопией. В частности, пять самых жарких лет были зарегистрированы в 80-х годах XX века. В эти годы во многих странах мира, в том числе в СССР, были засухи, падение урожаев. Особенно серьезная ситуация возникла в 1988г., когда мировое производство зерновых сократилось до 1,5 млрд т. Это самый низкий показатель за последние 30 лет. В США, в частности, был зарегистрирован редкий случай превышения текущего потребления зерновых над их производством в 10 млн т.

Загадочным, однако, остается тот факт, что в некоторых регионах Земли одновременно происходит похолодание. Если в последние 10 лет сперва в южных океанах, а затем в Сибири, Восточной Европе и на запа-

де Северной Америки отмечалось потепление, то в Гренландии, на северо-востоке Канады и ряде островов российской зоны Арктики наблюдалось понижение средних температур.

Вопреки математическим прогнозам, в полярных районах потепления пока не было, хотя именно здесь оно ожидалось в наиболее выраженном виде. Правда, существуют теоретические обоснования того, что в некоторых районах планеты в первой фазе общего потепления, связанного с парниковым эффектом, будет наблюдаться падение средних температур (данные немецких и советских исследователей).

Действительно, в последние несколько лет повышение температур фиксировалось главным образом в тропиках, что противоречит прогнозам, согласно которым именно в полярных областях ожидается пятикратный рост температур.

Эти и другие факты дают основание полагать, что проявления парникового эффекта в отношении потепления пока сомнительны. Поэтому последствия глобального потепления и катастрофического изменения климата (таяние ледников, подъем уровня Мирового океана и др.) вызывают сомнения.

Стереотип глобального потепления продолжает широко обсуждаться, в том числе в рамках российско-американской комиссии по экономическому и технологическому сотрудничеству. Главная проблема состоит в раскрытии соотношения между природно обусловленными и антропогенными изменениями климата. Совершенно очевидно, что назрела необходимость ревизии парникового стереотипа глобального потепления. На сегодняшний день основные выводы, касающиеся изменений глобального климата, сводятся к следующему.

1. Происходит существенное усиление антропогенных выбросов парниковых газов в атмосферу.

2. Данные моделирования убедительно показывают, что наиболее вероятные пределы повышения среднегодовой среднеглобальной температуры приземного воздуха при удвоении концентрации диоксида углерода составят 1,5–4,5 °С.

3. Существует много неопределенностей в прогнозах возможных изменений климата в отношении величины, времени и регионального пространственного распределения изменений.

4. За последние 100 лет произошло повышение среднеглобальной приземной температуры воздуха в пределах 0,3–0,6 °С.

5. Размер потепления в целом согласуется с прогнозами на основании моделирования, но он имеет ту же величину, что и природно обусловленная изменчивость климата.

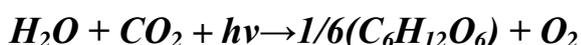
6. Однозначное обнаружение усиления парникового эффекта маловероятно раньше, чем через 10 лет.

## 2.5. Экохимические процессы

### 2.5.1. Кислород. Цикл кислорода

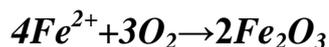
В литосфере кислород присутствует исключительно в связанном состоянии, главным образом в составе силикатов и алюмосиликатов, а также карбонатов.

Поступление кислорода в атмосферу связано в основном с процессами фотосинтеза в зеленых растениях. Реальный механизм процесса фотосинтеза чрезвычайно сложен и до конца не выяснен. В общем виде эта фотохимическая реакция может быть представлена схемой:

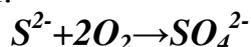


Процесс реализуется вследствие поглощения квантов света ( $h\nu$ ) молекулами хлорофилла. Фотосинтетическое связывание 1 г углерода сопровождается расщеплением воды и выделением около 2.7 г молекулярного кислорода. Общий поток кислорода составляет примерно 300-350 Гт/год. Установлено, что один гектар дубового леса продуцирует в год около 830 кг кислорода, березового — 725, соснового — 540. Примечательно, что почти 30% всего потока кислорода обеспечивается фитопланктоном морей и океанов, хотя его биомасса несопоставимо мала в сравнении с биомассой растительности континентов. Хозяйственная деятельность человека отрицательно сказалась на видовом разнообразии флоры и фауны. Уже сейчас площадь тропических лесов — «лёгких планеты», поставляющих значительную часть кислорода в атмосферу, составляет всего лишь 55% от первоначальной величины и сокращается каждый год на 100 тыс. км<sup>2</sup>(1%). Это больше территории Голландии и Швейцарии вместе взятых.

Присутствующий в атмосфере свободный кислород участвует во многих геохимических процессах. Обычно при этом происходит резкое изменение подвижности связывающихся с ним атомов. Например, многие металлы при окислении их ионов переходят в нерастворимое состояние:



Напротив, окисление восстановленных форм ряда других элементов (например, сульфидной серы) приводит к растворимым и более подвижным соединениям:



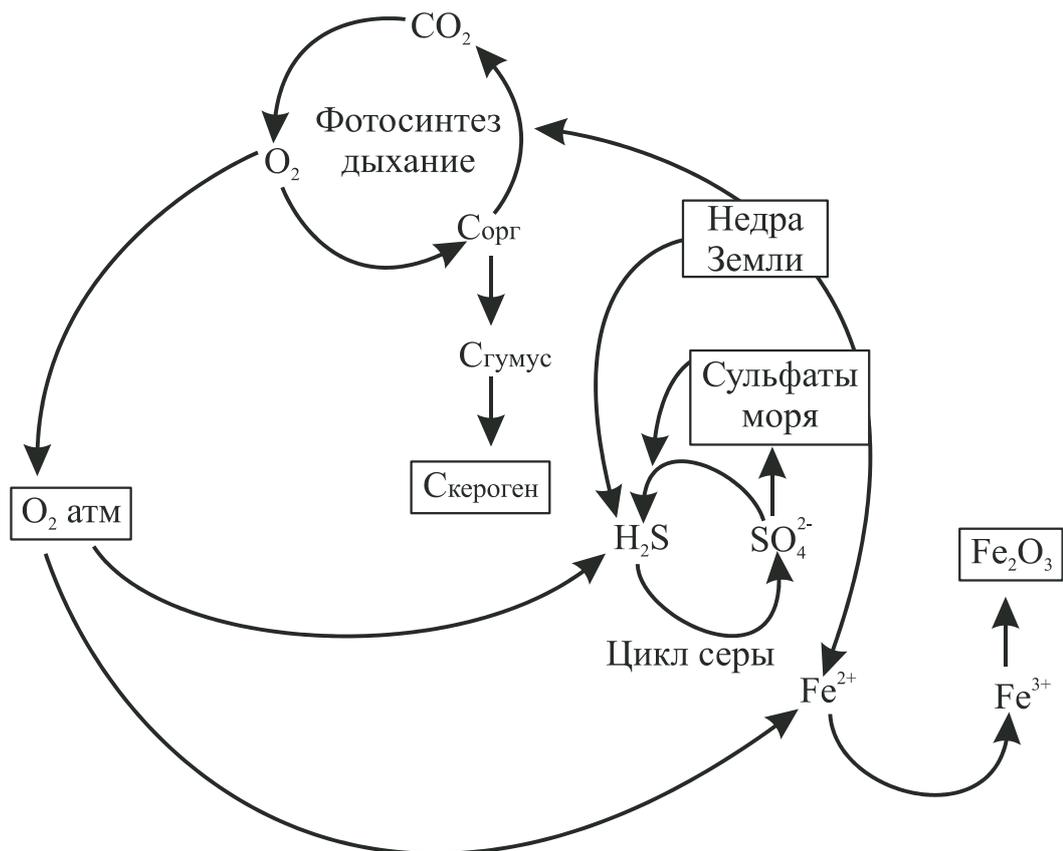


Рис.2.1. Некоторые важнейшие элементы глобального цикла кислорода

Неполная замкнутость глобального цикла углерода является причиной накопления свободного кислорода в атмосфере, образования озоносферы и окисления содержащихся в газовой оболочке планеты восстановленных газов. В связанном состоянии кислород мигрирует главным образом в составе воды.

Основные процессы биогеохимического цикла кислорода, а также его связь с циклами углерода и серы продемонстрированы на рис.2.1.

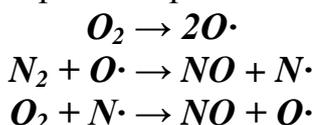
Жизненно важной задачей является сохранение баланса молекулярного кислорода в воздушной среде. Связывание молекулярного кислорода происходит в основном за счет реакций окисления. При этом осуществляется перевод молекулярного кислорода в состав газов атмосферы, минералов, воды, органического вещества и т.д. Так, использование органического топлива ежегодно приводит к связыванию (в основном виде  $\text{CO}_2$ ) около 10—12 млрд т кислорода атмосферы. Практически все страны с высокоразвитой промышленностью потребляют кислорода больше, чем получают его в процессе фотосинтеза над своей территорией. В то же время уменьшение парциального давления кислорода в атмосфере на 1/3 представляет

критический предел для жизни человека — наступает кислородное голодание.

### 2.5.2. Азот. Цикл азота. Оксиды азота и нитраты

Основное количество азота на Земле содержится в молекулярном состоянии в атмосфере — 75,6% (по массе,  $3,87 \cdot 10^6$  Гт) и только 0,01% приходится на литосферу. Азот имеется в почве, растениях и живых организмах, без азота не образуются белковые вещества, необходимые для построения протоплазмы клеток. Животные и большинство растений потребляют не свободный, а связанный азот, так как молекулы азота представляют собой чрезвычайно прочные и химически инертные частицы («азот» в переводе с греческого означает «безжизненный»). В природе значительные количества молекулярного азота связываются в оксиды при естественных процессах — грозах, нитрификации почвы, лесных пожарах. Общее количество оксидов азота, образующихся в этих процессах, составляет около 770 млн тонн в год.

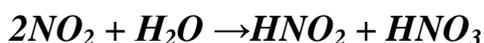
Согласно статистическим данным, в атмосфере каждый год наблюдается до 3 млрд молний. Создаваемые ими высокие температуры в несколько тысяч градусов инициируют процесс взаимодействия молекулярного азота и кислорода по радикально-цепному механизму:



Кратковременное действие высоких температур и быстрое охлаждение продукта реакции — оксида азота (II) — препятствуют протеканию обратной реакции его разложения. В свою очередь оксид азота (II) окисляется кислородом воздуха до оксида азота (IV):

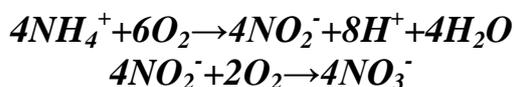


При взаимодействии с атмосферной влагой происходит образование азотистой и азотной кислот:



Эти кислоты могут выпадать на поверхность Земли в виде дождя, внося таким естественным путем азот в почву в форме нитрат- и нитрит-анионов.

В почвах и водных экосистемах также происходит довольно быстрая нитрификация — окисление ионов аммония с образованием более доступных растениям нитритных и нитратных ионов:



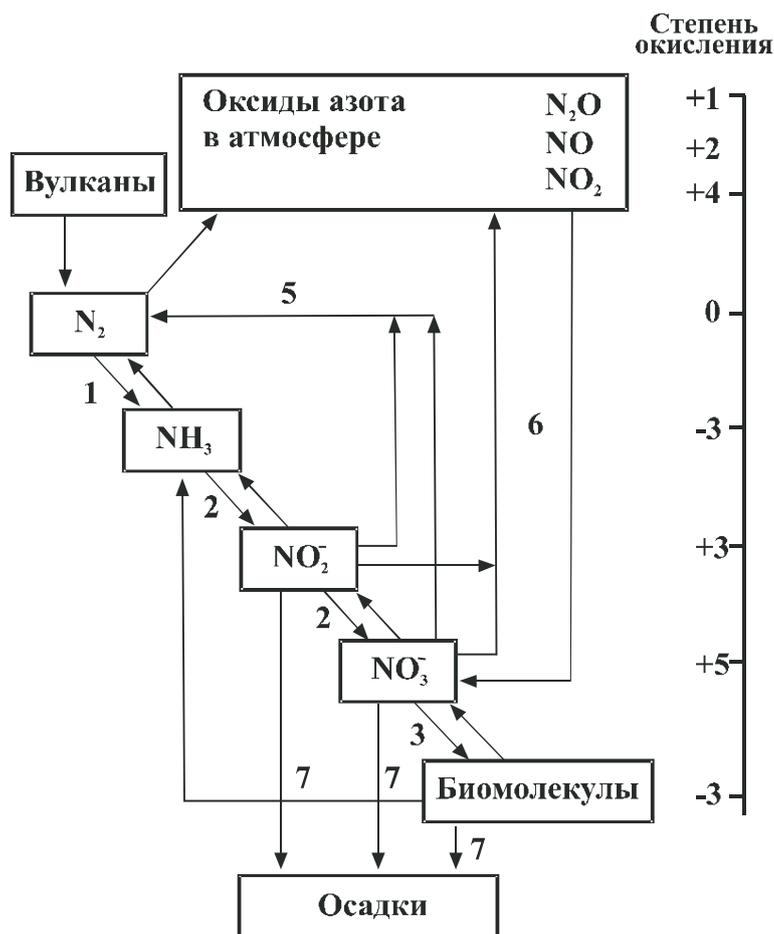


Рис.2.2. Химические соединения, участвующие в цикле азота, отличающиеся по степени окисления

Цифрами обозначены процессы азотфиксации (1), нитрификации (2), включения в растительные ткани (3), аммонификации (4), денитрификации (5), стока из атмосферы при сухом и влажном осаждении на поверхность (6) и осадконакопления (7)

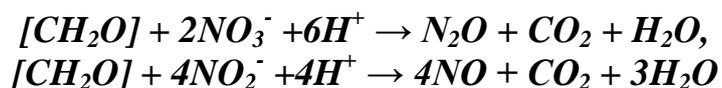
В природе молекулярный азот может также фиксироваться клубеньковыми бактериями бобовых растений, дрожжевыми и плесневыми грибами, сине-зелеными водорослями. Превращение молекулярного азота в состояние, усваиваемое растениями, происходит благодаря восстановительному процессу, в котором решающую роль играет фермент нитрогеназа:



Таким образом, в природе осуществляется азотфиксация и последующее включение атомов азота в неорганические молекулы и биомолекулы. После гибели растений и животных содержащие азот химические соединения подвергаются микробиологическому разложению и, как это показано на примере глицина, аммонификации:



В не возмущенной человеком биосфере азотфиксация и нитрификация в масштабах планеты почти полностью уравниваются противоположным процессом, называемым денитрификацией. Денитрификация – это образование молекулярного азота из органических соединений, нитратов и нитритов в почвах и водных экосистемах в аэробных и анаэробных условиях. Денитрификация не всегда приводит к выделению молекул N<sub>2</sub>. Она может также завершаться образованием оксидов азота. Например, в анаэробном окружении многие микроорганизмы используют нитраты и нитриты в качестве источника энергии и акцептора электронов при дыхании:



Приведенные уравнения, описывающие в общем виде процессы азотфиксации и нитрификации, демонстрируют тесную связь биотических составляющих циклов азота и углерода: окисление молекул N<sub>2</sub> и восстановление окисленных форм азота происходит с поглощением энергии, выделяющейся при окислении органических соединений, вырабатываемых живыми организмами. Если при этом окисление (фиксация) атмосферного азота может происходить и без участия микроорганизмов, то абиотическая нитрификация в современных окислительных условиях на Земле невозможна.

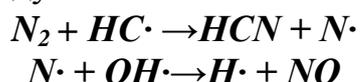
В связывании атмосферного азота большую долю составляет его промышленная фиксация в процессе производства аммиака, азотной кислоты и азотных удобрений. На эти процессы расходуется примерно 100 млн тонн азота в год.

Важной задачей является познание экологических аспектов действия одних из наиболее опасных и масштабных загрязнителей окружающей среды — оксидов азота NO<sub>x</sub>(NO, NO<sub>2</sub>). В результате хозяйственной деятельности человека в настоящее время образуется около 60 млн т/год оксидов азота. Основным источником оксидов азота в промышленно развитых странах являются энергетика и транспорт, дающие около 90% выбросов; на долю химической промышленности приходится менее 5%.

Оксиды азота обладают выраженным общетоксичным и раздражающим действием. При контакте диоксида азота с влажной поверхностью легких происходит образование азотной и азотистой кислот, которые поражают альвеолярную ткань, что приводит к отеку лёгких. С другой стороны, в организме может происходить образование солей этих кислот — нитратов и нитритов, которые вызывают

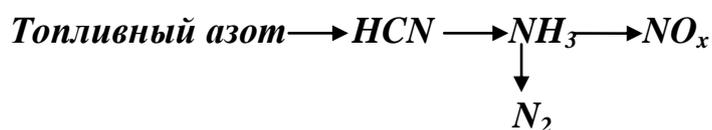
значительные изменения в крови и влияют на сердечно-сосудистую систему. Кроме того, нитраты, поступающие в организм в повышенных дозах, способны повышать частоту инфекционных заболеваний, болезней кожи и подкожной клетчатки, лор-органов, ослабляют иммунитет.

При сжигании природного топлива оксиды азота могут образовываться как за счет высокотемпературного окисления азота воздуха по радикально-цепному механизму, так и в результате взаимодействия радикальных частиц, образующихся при пиролизе (пиролиз — разложение органических соединений при высокой температуре) с азотом воздуха:



Азотсодержащие соединения, входящие в состав топлива (соединения основного характера — производные пиридина, хинолина, акридина, а также различные амиды, нитрилы, производные пиррола, индола, карбазола и другие), также являются источниками образования оксидов азота при его сжигании.

Образование происходит через ряд промежуточных соединений. Одним из промежуточных продуктов окисления азота воздуха и азотсодержащих соединений топлива является такое чрезвычайно ядовитое вещество, как цианистый водород — HCN. Образование HCN отмечено при пиролизе пиридина и при окислении различных азотсодержащих соединений в смесях с топливом при недостатке кислорода. Независимо от природы азотсодержащей добавки (NO, NH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CN или пиридин) связанный азот почти полностью переходит в HCN в реакционной зоне пламени. По мере удаления от этой зоны количество HCN уменьшается за счет превращения в N<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>. В продуктах сгорания азотсодержащего топлива при недостатке кислорода, наряду с HCN, N<sub>2</sub> и NO<sub>x</sub>, можно обнаружить также и аммиак. Описанные превращения могут быть представлены следующей схемой:



Оксиды азота оказывают большое влияние на глобальную экологическую ситуацию на планете, а, следовательно, и на климат. Наряду с диоксидом серы они способствуют образованию кислотных дождей, наносящих огромный вред живой природе. Кроме того, как было показано выше, оксиды азота могут катализировать разрушение озонового слоя.

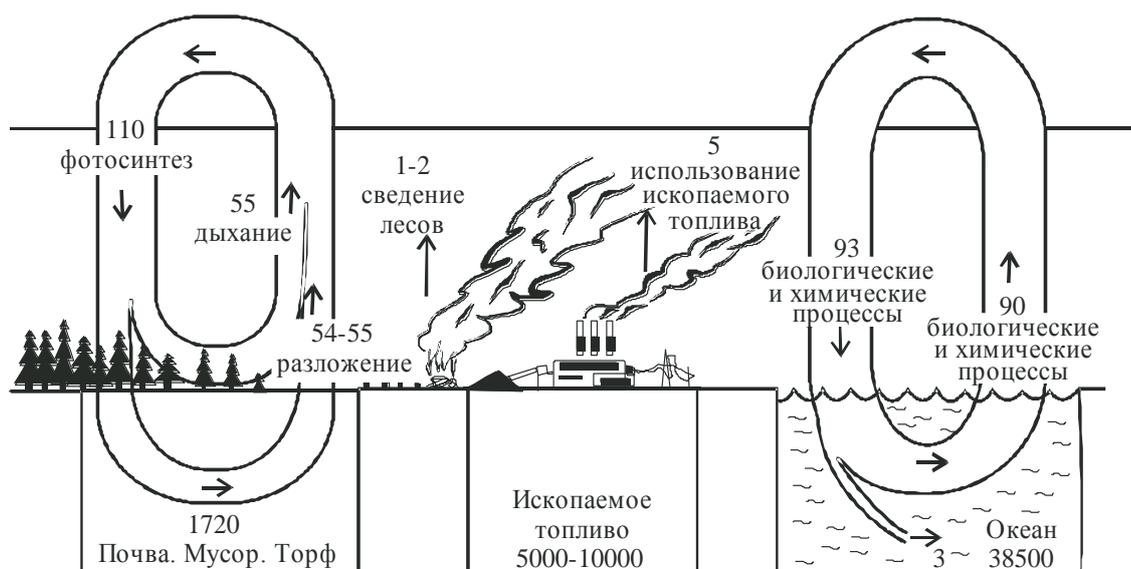
Из других оксидов азота, оказывающих существенное влияние на глобальную экологическую ситуацию, следует выделить оксид азота (I)  $N_2O$ . Это соединение относится к газам, усиливающим парниковый эффект. Оксид азота (I) отличается чрезвычайной устойчивостью и сохраняется в атмосфере до 170 лет. Его антропогенные выбросы составляют до 25 млн т/год, причем это происходит в основном за счет сведения лесов, сжигания биомассы и разложения азотных удобрений.

Если антропогенные выбросы азота в атмосферу происходят в основном в виде оксидов, а также аммиака, обратное поступление азота на поверхность земли осуществляется в виде нитратного ( $NO_3^-$ ) и аммонийного ( $NH_4^+$ ) азота. Проведенные в конце 80-х гг. XX в. исследования суммарных выпадений нитратного и аммонийного азота показали, что в 26 городах бывшего СССР их количества превышают  $1\text{т}/\text{км}^2$  в год. Среди этих городов — центры цветной и черной металлургии (Норильск, Магнитогорск и др.), химической и нефтехимической промышленности (Пермь, Уфа, Саратов и др.)

Загрязнение почв и поверхностных вод соединениями азота связано не только с их глобальными выпадениями из атмосферы, но и в значительной мере с бесконтрольным и непродуманным использованием азотных удобрений (в основном нитратов) в сельском хозяйстве. Поскольку нитрат-анион очень подвижен в естественных условиях (нитраты, в отличие от сульфатов, фосфатов и других солей хорошо растворимы и не связываются частицами почвы), он стал основным загрязнителем грунтовых вод и его концентрация часто превышает нормы, установленные Всемирной организацией здравоохранения. Так, было установлено, что в Европе от 5 до 10% грунтовых вод имеют уровень нитратов выше, чем допустимо ( $45\text{ мг}/\text{л}$ ). Нитраты хорошо усваиваются большинством растений, в том числе многими овощными культурами (картофелем, огурцами, капустой, кабачками и др.), используемыми человеком в пищу. Поэтому один из основных вопросов, требующий безотлагательного решения в виду его важности для здоровья людей, — это регулируемое использование азотных удобрений.

### ***2.5.3. Углерод. Цикл углерода***

Из наиболее широко распространенных соединений углерода можно выделить оксид углерода (IV)  $CO_2$  (углекислый газ или диоксид углерода), углеводы, углеводороды, карбонаты. Концентрация  $CO_2$  в атмосфере в настоящее время составляет  $354\text{ млн}^{-1}$ , что соответствует массе 750 Гт в пересчете на углерод. В земной коре углерод находится также в составе каменного угля, нефти, в виде графита и реже алмаза.



*Рис. 2.3. Обмен углеродом между атмосферой и различными резервуарами на Земле*

В природе совершается грандиозный круговорот углерода, связанный с жизнью растительных и животных организмов и хозяйственной деятельностью человека (рис.2.3). Числа на рисунке указывают в миллиардах тонн приход или уход углерода (в форме диоксида углерода) за год или его запас в резервуаре. В этих естественных циклах, один из которых «замыкается» на сушу, а другой — на океан, из атмосферы удаляется ровно столько диоксида углерода, сколько в нее поступает. Он образуется при дыхании растений, животных и человека, в результате разрушения карбонатных минералов и процессов разложения органических остатков, выбрасывается в атмосферу при извержении вулканов, из горячих минеральных источников и т.д. Колоссальный вклад в процесс образования диоксида углерода вносит хозяйственная деятельность человека, которая выражается прежде всего в сжигании огромного количества разнообразного углеродсодержащего топлива и уничтожении лесов в тропических зонах. Это приводит к тому, что содержание углерода в атмосфере ежегодно повышается на 3 млрд т.

#### **2.6.4. Сера. Круговорот серы**

Главными резервуарами серы на нашей планете являются земная кора ( $18.8 \cdot 10^6$  Гт) и покрывающие ее осадочные породы ( $5 \cdot 10^6$  Гт). Высокая растворимость и, как следствие, большой вклад водной миграции сульфатов в глобальную циркуляцию серы обуславливают ее

накопление в океаносфере ( $1.3 \cdot 10^6$  Гт). В почвах запас серы оценивается примерно в 260 Гт. В живых организмах аккумулировано около 0.76 Гт серы. В атмосфере содержание этого элемента невелико – около 0.0043 Гт.

Распределение масс серы в географической оболочке, представленное на рис. 2.4, позволяет считать, что поступление ее во внешние геосферы происходило главным образом в результате дегазации верхней мантии, а не при выветривании горных пород. Из этой схемы видно также, что сера активно вовлекается не только в водную миграцию, но и в атмосферный перенос.

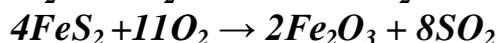
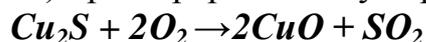
Круговорот серы в биосфере связан с жизненными циклами животных и растений, химическими процессами, эндогенно-гипергенными процессами (вулканическая деятельность, выветривание и т.д.). Изменение валентного состояния атомов серы, участвующих в глобальном биогеохимическом цикле, представлено на рис. 2.5.

В настоящее время хозяйственная деятельность человека вносит существенные изменения в естественный круговорот серы в природе. Восточно-европейский метеорологический центр проводит регулярные расчеты выпадений соединений серы (диоксид серы и сульфаты) в Европе и на прилегающие к Европе территории и моря.

Соединения серы переносятся атмосферными потоками, поэтому значительный вклад в их выпадение в европейских странах вносят не только собственные источники каждой страны, но трансграничный перенос. Например, на территории Белоруссии общие суммарные выпадения соединений серы в 1987 г. составили 337 тыс. т (в пересчете на серу). При этом источники соединений серы, расположенные на Украине и Европейской части России составили около 50% (171 тыс. т), в то время как вторая половина в основном поступила через западную границу. Большая часть соединений серы поступила из таких стран как, Польша (68 тыс. т), Чехия и Словакия (22 тыс. т), Германия (40 тыс. т), Великобритания (4 тыс. т).

Большую экологическую опасность с учетом масштабности действия представляет диоксид серы — $SO_2$ , антропогенные суммарные выбросы которого в мире составляют около 150 млн т/г.

Наибольшее количество — до 70% — выбрасывают с дымовыми газами топливно-энергетические установки, перерабатывающие угли и мазуты с большим содержанием серы, а также предприятия цветной и черной металлургии (15%) при переработке сульфидных руд, например:



Наряду с массовыми загрязняющими выбросами медеплавильных заводов, при производстве серной кислоты, при травлении металлов, на

литейных производствах, вредное влияние  $\text{SO}_2$  сказывается на нефтеперегонных, кожевенных, суперфосфатных и др. заводах, при добыче нефти, в кузницах и котельных.

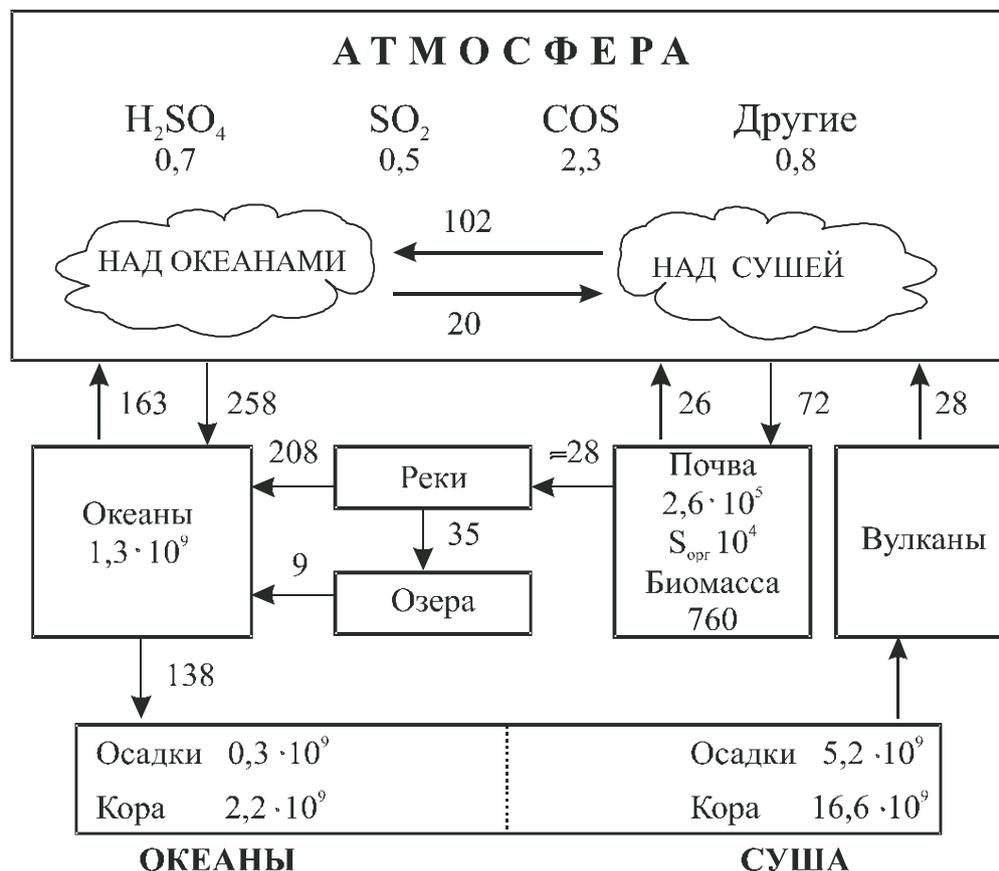


Рис. 2.4. Распределение по резервуарам (Mt) и миграционные потоки (Mt/год) серы в географической оболочке Земли

Пространственное распределение концентрации диоксида серы в атмосфере неоднородно. В течение года более высокие концентрации наблюдаются вблизи крупных промышленных центров в зимние месяцы (максимальная нагрузка предприятий энергетики). В этот период среднемесячные концентрации диоксида серы в 3—6 раз превышают летние значения и составляют 8—16 мкг/м<sup>3</sup>.

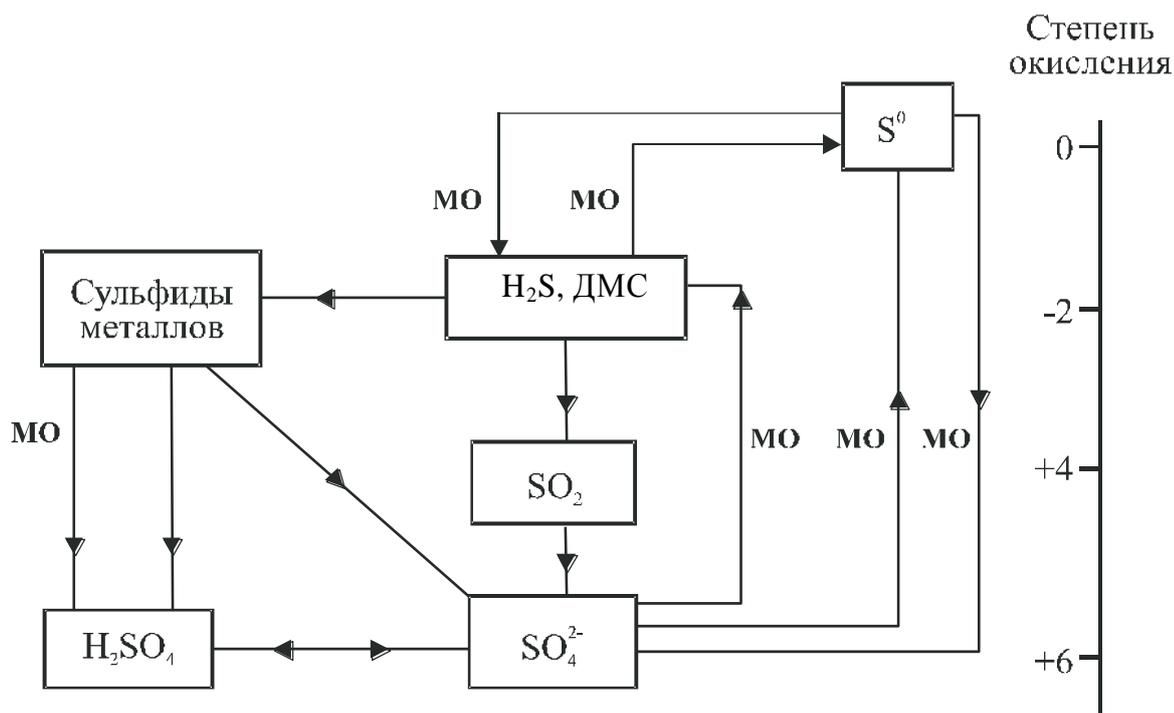


Рис.2.5. Химические соединения, участвующие в цикле серы  
 МО – процессы, осуществляемые микроорганизмами,  
 ДМС – диметилсульфид  $CH_3SCH_3$

Воздействие диоксида серы на окружающую среду проявляется в увеличении заболеваемости людей, снижении продуктивности сельскохозяйственных угодий, ускорении коррозии металлоконструкций, разрушении архитектурных сооружений и памятников культуры. По некоторым данным одна тонна выбрасываемой серы может причинить ущерб в размере 2000 долларов.

## 2.7. Гидросфера. Круговорот воды. Основные загрязняющие вещества, способы их оценки

Вода гидросферы составляет 0.03 % массы всего земного шара и 8% массы земной коры. Подавляющая часть всей воды на земном шаре содержится в океанах (98 %). Содержание солей в океанах в среднем составляет 3.5%. Соотношение содержания 10 наиболее распространенных элементов (Na, Cl, K, Mg, S, Ca, Br, C, O, Sr) остается одинаковым для всех морей и Мирового океана (закон Дитмара, 1884 г). Запасы пресной воды составляют 0,6291 % всей гидросферы.

Химический состав внутренних вод, на которые оказывает воздействие человек, зависит от осадков, типа почвы, минерального состава пород дна водоемов, морфологии, флоры и фауны и других факторов.

Вода присутствует на Земле в гидросфере — в Мировом океане и в виде воды континентов: льда, воды рек, озер, водохранилищ, поровой воды верхней литосферы.

Пресная вода контролирует гидрологический и биогеохимический циклы, а также условия жизни населения. Она столь же важна для жизни, как и углерод.

Вода испаряется с водной поверхности, образуя атмосферную влагу, конденсация которой приводит к выпадению атмосферных осадков. В конечном итоге вода возвращается в водные объекты. Этот процесс составляет большой круговорот воды на земной поверхности (рис.2.6). Существует и малый круговорот, когда воды из атмосферы возвращается на те районы земной поверхности, где она испарилась.

Вода является необходимой частью биосферы. Она входит в состав всех живых организмов и составляет до 90 % их веса. Однако считается, что вода из большого круговорота лишь незначительно используется наземными экосистемами. Так, на формирование биомассы в экосистеме используется лишь около 1 % воды, выпадающей с атмосферными осадками.

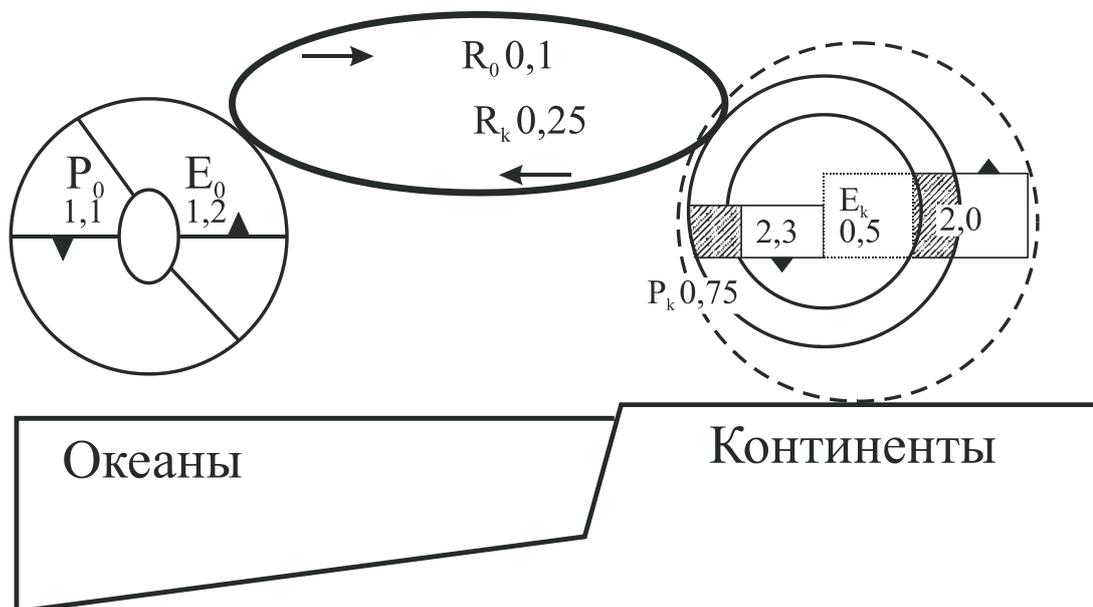
Для круговорота воды в пределах экосистемы наиболее важное значение имеют процессы перехвата, транспирации, инфильтрации и стока, входящие в элементы малого круговорота.

Вода атмосферных осадков, прежде чем попасть на поверхность земли, перехватывается растениями. Достигая почвы, вода просачивается в нее (**процесс инфильтрации**) или образует поверхностный сток. Если вода атмосферных осадков достигает грунтовых вод, она включается в их состав. Подземный сток связывает почвенную влагу с поверхностными водами и гидросферой в целом. Почвенная влага используется растениями, а часть ее путем **испарения растениями (транспирации)** вновь попадает в атмосферу. Транспирация растениями вносит существенный вклад в круговорот воды. В некоторых районах транспирация даже превышает испарение воды со свободной поверхности водных объектов.

Общий вклад воды, которая испаряется растениями, в глобальный гидрологический цикл весьма значителен. Водный баланс растений является важнейшим фактором продуктивности, особенно в экосистемах с недостаточным увлажнением.

Вода, особенно пресная, имеет значение как «транспортное средство» — переносит растворенные, в том числе загрязняющие, вещества. Ключевым моментом является взаимодействие континентального стока с окраинными морями. В морских экосистемах лимитирующими факторами биопродуктивности являются азот, фосфор и кремний, но в эстуариях происходит быстрый обмен азота в ходе азотфиксации и

денитрификации, что сильно изменяет направленность биогеохимического баланса элементов в гидросфере.



*Рис. 2.6. Круговорот воды на Земле*

Слева — круговорот над океаном; справа — круговорот над сушей; между ними — круговорот между океаном и сушей.  $P_0$ ,  $E_0$ ,  $R_0$  — осадки, испарение и вынос влаги с океана на сушу;  $P_k$ ,  $E_k$ ,  $R_k$  — осадки, испарение и сток на суше. Стрелки, оконтуренные штриховой линией, показывают потенциально возможную величину испарения на суше, покрытой растительностью. Величины даны в м.

### **2.7.1. Оценка загрязненности воды**

Абсолютно чистая вода в природе не встречается. Природная вода всегда содержит определенное количество примесей. Находясь в непосредственном взаимодействии с атмосферой, почвой и горными породами, вода растворяет многие органические и неорганические соединения. Кроме того, происходит загрязнение водных ресурсов различными веществами антропогенного характера. В показатели качества воды входит содержание таких веществ, которые в большей степени влияют на свойства воды и возможность ее применения. Требования к качеству воды устанавливаются в каждом конкретном случае в зависимости от ее назначения. К основным показателям качества воды относятся: жесткость, щелочность, кислотность, общее солесодержание, окисляемость и др.

Определить суммарное загрязнение воды органическими веществами можно по расходу кислорода на разрушение органических веществ микроорганизмами. **Биохимическим потреблением кислорода**

**(БПК)** называют количество кислорода в миллиграммах, требуемое для окисления находящихся в 1 л воды органических веществ в аэробных условиях в результате происходящих в воде биологических процессов. Определение БПК проводят по разности между содержанием кислорода до разрушения его микроорганизмами и после при стандартных условиях. Стандартной признана продолжительность процесса, равная 5 суткам, при 20°C, без доступа воздуха и света (**БПК<sub>5</sub>**).

Реально определение БПК<sub>5</sub> требует больших затрат времени. Пятисуточную потерю кислорода в сточных водах, насыщенных кислородом, определяют либо при помощи кислородного электрода, либо титриметрическим методом, а также манометрически по изменению объема воздуха над пробами сточных вод. Оценка уровня загрязненности по показателю БПК не является полной, так как при анализе учитываются только биологически быстро разрушающиеся вещества, но не учитываются вещества, разрушающиеся с трудом, равным образом, как и неорганические соединения, также входящие в состав загрязненных вод.

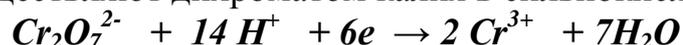
Таблица 2.6. Значения БПК<sub>5</sub> для некоторых видов сточных вод

Происхождение сточных вод	БПК <sub>5</sub> , мг/л
Нефтеочистка	97—280
Пищевая промышленность	> 5 000
Скотоводческие фермы (моча)	15300
Навоз	13600
Силосная жижа	80000

Более полное и быстрое заключение о количестве окисляющихся веществ можно сделать, определяя **химическое потребление кислорода (ХПК)** для пробы сточных вод. В простейшем случае титруют пробу сточных вод раствором перманганата калия в кислой среде:



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



К недостаткам обоих методов относится то, что одновременно окисляются различные неорганические вещества и значения ХПК нельзя целиком приравнять БПК. Согласно грубой количественной оценке БПК составляет приблизительно половину значения ХПК.

Другим очень важным параметром при оценке загрязненности вод является «**общий органический углерод**» (**ООУ**). Эта величина

представляет особый интерес в тех случаях, когда загрязнение связано с такими веществами, которые с трудом разлагаются микробиологическим путем, как, например, лигнин, гуминовые кислоты или различные органические материалы искусственного происхождения.

При токсикологической оценке особое внимание следует уделять галогенорганическим соединениям. При характеристике этих соединений используют величину **АОГ (адсорбируемые органически связанные галогены)**. Для определения АОГ вещество сжигают в токе кислорода и образовавшиеся галогены поглощают активированным углем; окончательно галогены определяют титрованием или фотометрическим методом.

Наряду с содержанием в воде органических веществ интерес представляют также соединения ионного характера. Их определяют по электропроводности воды при 20°C (кондуктометрически), приводя результаты измерений в микросименсах на 1 см ( $\text{мкСм/см}$ ;  $1\text{См}=1\text{ Ом}^{-1}$ ). Однако, определив электропроводность или электросопротивление, нельзя сделать заключение о природе присутствующих ионов. Различные соли имеют разные степени диссоциации, в свою очередь различные ионы имеют разные подвижности. Для идентификации ионов необходимо использовать различные химические методы определения.

Несмотря на эти ограничения, электропроводность служит важным критерием при использовании воды для технических целей (для котлов, опреснительных установок и т.д.), равно как и в тех случаях, когда вода сбрасывается в места обитания живых организмов, так как концентрация ионов имеет решающее значение для осмотических процессов. Поэтому для различных вод, в том числе и сточных, электропроводность является важнейшим показателем.

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

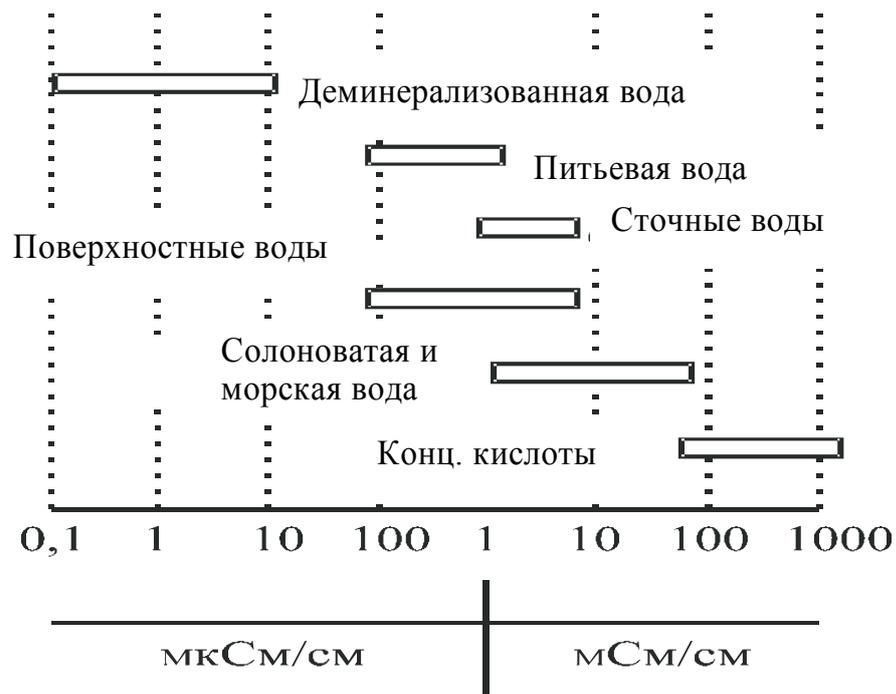


Рис.2.7. Электропроводность воды различного назначения и водных растворов

## 2.8. Органические вещества в воде

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

1. Вещества, разрушаемые микроорганизмами, и изменяющие состояние воды.
2. Устойчивые или трудноразрушаемые вещества.
3. Поверхностно-активные вещества.

### 2.8.1. Вещества, разрушаемые микроорганизмами, изменяющие состояние воды

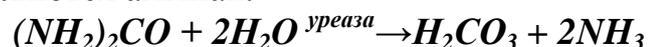
Необходимым условием микробиологической очистки воды является определенное содержание в ней кислорода. При его достаточном количестве проявляется активность аэробных микроорганизмов, которые питаются органическими веществами.

Конечными продуктами их метаболизма являются углекислый газ и вода. Также в результате целого ряда химических процессов образуются нитраты, фосфаты, сульфаты и кислородсодержащие соединения других элементов, которые присутствовали в исходных веществах. Нитраты и фосфаты в естественных водоемах содержатся в очень малых количествах. Выделенные же нитраты и фосфаты стимулируют рост водорослей и высших растений, что способствует усиленному росту зоопланктона и размножению высшей фауны, которые употребляют кислород для дыхания. С ростом числа живых организмов в воде увеличивается и количество отмирающих органических остатков, для аэробного разрушения которых также необходим кислород. При этом резко возрастает расход кислорода, и растения уже не могут восполнять его за счет фотосинтеза. Растворение кислорода воздуха не идет достаточно быстро. Если органические остатки не будут вскоре переработаны, вода на длительное время останется без кислорода, необходимого для жизнедеятельности флоры и фауны, вплоть до того, что аэробные микроорганизмы уже не смогут более существовать. Их массовая гибель соответственно сопровождается массовым размножением анаэробных микроорганизмов, которые разрушают всю биомассу путем брожения. Этот переход от аэробного к анаэробному состоянию воды называют **опрокидыванием**.

После анаэробного распада в результате целого ряда взаимосвязанных процессов брожения образуются  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$ . Распавшиеся в анаэробных процессах органические вещества так изменяют состояние воды, что становится невозможным в обозримое время ее возвращение к аэробному состоянию, если не предпринимать искусственные меры. Постоянно выделяющиеся  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{S}$  сильно отравляют воду.

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

При сильном загрязнении воды мочой и навозной жижей в ней оказывается большое количество мочевины, из которой под действием ферментов выделяются аммиак:



Литр навозной жижи может дать до 4,5 г аммиака, который может выделиться при определенных условиях. Аммиак в воде находится в

равновесии с ионом аммония, при повышении температуры и при  $\text{pH} > 7$  равновесие сдвигается в сторону выделения  $\text{NH}_3$ :



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

### 2.8.2. Устойчивые вещества в воде

В настоящее время трудно кратко сформулировать название прошедшего столетия – век атомной энергии, век электроники, век компьютеров и т.д. В то же время, XX столетие может быть названо веком накопления в окружающей среде трудноразрушаемых материалов, ликвидация которых требует огромных средств, что нарушает нормальное развитие мировой цивилизации.

Эти вещества попадают в окружающую среду частично при изготовлении, частично при транспортировке и, наконец, при использовании. Здесь они могут накапливаться в опасных концентрациях, оказывая вредные воздействия на природную среду. К данной категории относятся нефть и нефтепродукты, полимерные упаковочные материалы, фенолы, лигнинсульфоновая кислота и др.

**Нефть** в основном состоит из алифатических углеводородов, в некоторых случаях в зависимости от ее происхождения, она может содержать алициклические и ароматические углеводороды. В небольших количествах в состав нефти могут входить также кислородсодержащие соединения, как, например, альдегиды, кетоны и карбоновые кислоты.

Нефть может попадать в окружающую среду различными путями: при бурении скважин на нефтяных месторождениях, при авариях танкеров или течи в нефтепроводах, при транспортировке, при переработке сырой нефти, а также при очистке отстойников, танкеров и автоцистерн от старой нефти и нефтепродуктов. Особо сильные загрязнения в результате утечки нефти происходят при бурении морских

скважин и авариях танкеров. При просачивании нефти в почву, несмотря на свою большую вязкость, она проникает в грунтовые воды, перемещается в направлении их движения и может распространяться на большие расстояния. Гидрофобная нефть образует тонкую пленку на поверхности воды. Вода становится непригодной для использования при попадании 1 л нефти в  $10^6$  л воды. На открытых водных поверхностях с течением времени образуется эмульсионный слой нефть—вода, который частично препятствует газообмену между водой и воздухом. Этот эффект приводит к тому, что все живые организмы, находящиеся под этой пленкой, постепенно задыхаются. В этих условиях при дыхании в клетках накапливается углекислый газ, что ведет к ацидозу, т.е. подкислению клеточной жидкости. У морских птиц контакт с нефтью приводит к склеиванию оперения; птицы утрачивают способность держаться на воде и быстро гибнут от переохлаждения. Растворимые в воде окисленные компоненты нефти могут обладать токсическим действием.

Нефть, попавшая в природную среду, подвергается микробиологическому распаду, в котором участвуют различные виды бактерий. Однако этот распад протекает так медленно, что нефть в течение недель или даже месяцев находится на поверхности воды. За это время ее легколетучие компоненты испаряются, а оставшиеся подвергаются медленному окислению. В результате обоих процессов малолетучие компоненты объединяются в сгустки, которые с течением времени опускаются на дно. Об их дальнейшей судьбе в настоящее время нет достоверной информации.

В отличие от загрязнений природы нефтью загрязнения фенолами происходят в значительно меньших размерах. Фенолы используют для дезинфекции, а также изготовления клеев и фенолформальдегидных пластмасс. Кроме того, они входят в состав выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей, образуются при сгорании и коксовании дерева и угля. Скорость распада фенолов в воде зависит как от их химического строения, так и от окружающих условий. Особую роль при этом играют ультрафиолетовое излучение, микроорганизмы и концентрация кислорода в воде. Простые **фенолы** в аэробных условиях под действием соответствующих бактерий, полностью распадаются в течение 7 дней на 96-97% от исходного количества. В анаэробных условиях распад идет медленнее. Концентрации фенолов в европейских водах, как правило, не являются токсичными. Столь малые концентрации все же влияют на вкус воды и мяса рыбы. В сильно хлорированной воде образуются **хлорфенолы**, которые ухудшают вкус воды еще в большей степени, чем негалогенизированные фенолы. Нормативы, принятые для питьевой воды, устанавливают предельно

допустимую концентрацию фенолов на уровне 0,5 мкг/л.

К устойчивым вредным примесям в воде относится и так называемая **лигнинсульфоновая кислота**, собственно говоря, **лигнингидросульфит**, в котором концы пропановых цепей лигнина, как в эфирах, связаны с сульфитом. Этот продукт образуется при обработке древесины гидросульфитом кальция при повышенных температуре и давлении. В результате этой реакции высокомолекулярный лигнин переходит в растворимую в воде форму и таким образом может быть отделен от целлюлозы. Кроме того, из древесины выделяют гемицеллюлозу и сахар. При изготовлении 1 т целлюлозы примерно такое же количество других составных частей древесины идет в отходы, остающиеся в растворе. В то время как **гемицеллюлоза** (гексозан и пентозан) и сахара сравнительно быстро разрушаются микробиологическим путем, лигнинсульфоновая кислота разрушается очень медленно, основную роль в этом процессе играют грибы, например *Sphaerotilus natans* и др. Вредное действие лигнинсульфоновой кислоты прежде всего сказывается в том, что она увеличивает вязкость воды, а также влияет на ее запах, цвет и вкус. Рыба также приобретает при этом неприятный вкус. Разрастание *Sphaerotilus natans* — гриба нитевидного строения — еще больше увеличивает вязкость сточных вод. Распад лигнинсульфоновой кислоты длится многие недели и, таким образом, сточные воды целлюлозной промышленности надо рассматривать как долговременный источник загрязнения.

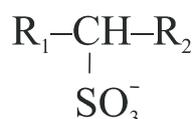
К числу продуктов, распад которых идет с трудом, относятся также **хлорированные углеводороды**, как, например, органические растворители с одним-двумя атомами углерода, **полихлорированные бифенилы** и **хлорорганические пестициды**. Хлоруглеводороды могут образоваться уже в самой воде, когда хлорированная вода входит в контакт с продуктами распада гумуса. Таким образом, в первую очередь образуется трихлорметан. Устойчивость хлорсодержащих органических соединений к процессам распада повышается с увеличением содержания хлора. Устойчивость негалогенизированных соединений повышается с увеличением разветвленности углеродных цепей.

### ***2.8.3. Поверхностно-активные вещества в воде***

Поверхностно-активными веществами (ПАВ) или **детергентами** (тензидами) называют органические соединения (кислоты, спирты, простые и сложные эфиры, амины и др.), эффективно понижающие поверхностное натяжение воды. Они образуют тонкие пленки на частицах грязи при стирке, что способствует самопроизвольному

концентрированию этих частиц в поверхностном слое раствора. Использование ПАВ часто сопровождается пенообразованием. Возросшая потребность в детергентах на промышленных предприятиях, а также их использование в быту, прежде всего при стирке, привели к большим скоплениям пены в руслах рек и в водоемах. Эта пена препятствует судоходству, а токсичность ПАВ приводит к массовой гибели рыбы.

С химической точки зрения ПАВ представляют собой органические вещества с гидрофильными и гидрофобными участками различного химического строения. К наиболее распространенным ПАВ относятся **алкилсульфоновые кислоты**.



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



где R — остаток жирной кислоты или высшего спирта.

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



Отрицательный опыт 50-х гг. XX века заставил прибегнуть к использованию таких ПАВ, которые разрушаются под действием биологических факторов. К относительно легко разрушающимся относятся тензиды с неразветвленной цепью, как, например, детергенты неионного характера и **алкилбензолсульфонаты**:



которые кроме того обладают малой токсичностью для людей и рыб.

Если сейчас опасность отравления рыб и образования пены на поверхности водоемов значительно понизилась, то остался целый ряд других проблем. Незначительная концентрация ПАВ 0,05— 0,1 мг/л в речной воде достаточна, чтобы активизировать токсичные вещества, адсорбированные на донных осадках. Кроме того, просачивание в почву и в скопления отбросов вод, содержащих тензиды, также может привести к активизации токсичных продуктов: в этом таится большая угроза для грунтовых вод. Поэтому необходимо продолжать поиск таких ПАВ биогенного происхождения, которые распадались бы быстро и практически полностью.

## 2.9. Неорганические вещества в воде

Загрязнение воды неорганическими веществами связано, прежде всего, с попаданием в нее хлоридов, минеральных удобрений, соединений тяжелых металлов и кислот. Наиболее значимыми поллютантами являются тяжелые металлы, которые даже после их извлечения из первоначальных соединений сохраняют свою токсичность.

### 2.9.1. Ионы, поступающие из минеральных солей и удобрений

**Поваренная соль ( $NaCl$ )**, которая используется для снеготаяния, в широком диапазоне концентраций нетоксична для большинства живых существ. Но при высокой концентрации соли, достигающей несколько сотен мг на литр, может нарушаться нормальное функционирование осмотических систем в пресной воде. Лишь немногие виды живых существ имеют такую подвижную систему осмотического регулирования, что они безболезненно адаптируются к большим перепадам осмотического давления и могут перемещаться из морской воды в пресную (речную) и обратно.

Общая концентрация солей в пресной воде обычно составляет от 2 до 10 мг хлоридов на литр. Морская вода содержит значительно больше солей. В Северном море количество хлоридов составляет около 19000 мг/л. Некоторые реки в настоящее время так загрязнены солями, что это вызывает глубокие экологические изменения. К главным источникам загрязнений в этом случае относятся сточные воды соляных рудников, а также потоки соленой воды на улицах и автострадах в зимнее время. В то время как воды соляных разработок постоянно сохраняют высокую концентрацию солей, зимние потоки на улицах и выбросы солей в водоемы носят сезонный характер.

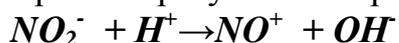
Для хлоридов нет общепринятых норм для внутренних водоемов, допустимая засоленность зависит от общей загрязненности воды. Содержание хлоридов в воде определяет и ее пригодность для питья. Для питьевой воды предельное значение составляет 200 мг/л. Вода с большим содержанием либо соли, либо горька на вкус.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

Другим источником загрязнения поверхностных грунтовых вод является внесение на поля **удобрений**. Как правило, хорошо

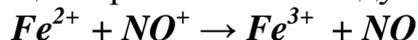
растворимые в воде удобрения вымываются обильными дождями, попадая в грунтовые и поверхностные воды. В наиболее распространенных удобрениях ионы  $K^+$  и  $Ca^{2+}$  можно считать безвредными, так как их концентрации в природной воде (грунтовых водах и водах водоемов) не опасны для живых существ и не наносят ущерба природной среде. Напротив, анионы  $NO_3^-$ ,  $H_2PO_4^-$  и  $HPO_4^{2-}$ , а также ион аммония  $NH_4^+$ , способствуют зарастанию водоемов. Уже 10 мг фосфата на 1 м<sup>3</sup> воды приводят к заметному разрастанию планктона.

Наряду с удобрениями источником фосфатов служат и **моющие средства. Нитраты и фосфаты** попадают в воду также в результате микробиологического разрушения органических отходов. При высоких значениях рН фосфаты выпадают в виде солей кальция и железа, что снижает эффект зарастания водоемов. При создании в воде анаэробной среды и при увеличении содержания восстановителей в результате процессов брожения выпавший в осадок фосфат железа (III) восстанавливается до фосфата железа (II), после чего зарастание водоемов вновь усиливается.

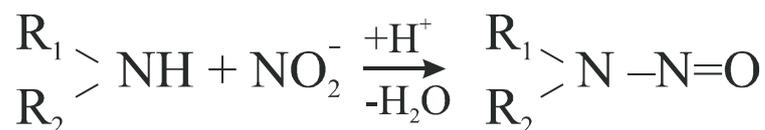
Попадая в питьевую воду, растворимые соединения азота могут оказывать токсическое действие. Проникая вместе с пищей в слюну и тонкие кишки, нитраты микробиологически восстанавливаются до нитритов, в результате в крови образуются нитрозил-ионы:



Нитрозил-ион  $NO^+$  может окислять железо (II) в гемоглобине до железа(III), что препятствует связыванию кислорода гемоглобином при образовании донорно-акцепторной связи между  $Fe^{2+}$  и кислородом:



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



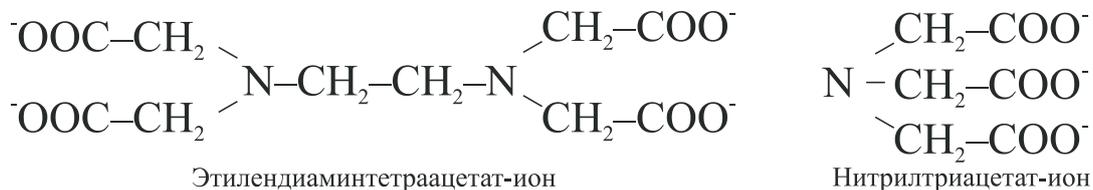
### 2.9.2. Тяжелые металлы

Попадание в воду тяжелых металлов связано с деятельностью целого ряда отраслей промышленности (целлюлозно-бумажной, горнодобывающей, металлургической, текстильной и др.). Поскольку тяжелые металлы содержатся также и в бытовых отходах, существует опасность, что они могут попадать из свалок в грунтовые воды и водоемы.

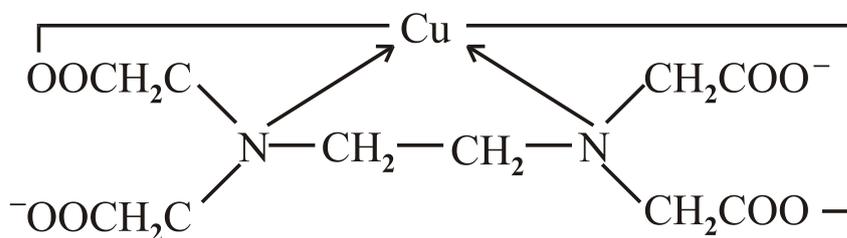
Словосочетание «тяжелые металлы» в настоящее время воспринимается как синоним понятия «токсичные металлы», несмотря на то, что многие из причисляемых к этой группе элементов являются необходимыми для живых организмов. Марганец, например, входит в состав простетических групп ферментов, ответственных за синтез специфических полисахаридов. Цинк обнаружен приблизительно в двухстах энзимах, среди которых наиболее распространена карбоангидраза, катализирующая обратимую гидратацию  $\text{CO}_2$  и участвующая в тканевом обмене всех органов. Медь входит в состав белков: у млекопитающих это белок сыворотки крови церуплазмин. Хром участвует в липидном, а также углеводном обмене. Никель содержится в уреазах, широко распространенных в растениях и найденных у микроорганизмов, присутствует в составе ферментов метанового брожения бактерий. Однако индивидуальная потребность в эссенциальных (жизненно необходимых) тяжелых металлах очень невелика. Например, в организме взрослого человека общее количество марганца составляет всего лишь около 8 мг. Многие живые организмы склонны к их бионакоплению и экологической магнификации, а превышение естественных уровней содержания этих элементов приводит тяжелым нарушениям метаболизма, высшей нервной деятельности и другим негативным последствиям.

В число экологически значимых тяжелых металлов решением Европейской экономической комиссии ООН включены **марганец, медь, хром, никель, цинк, свинец, кадмий, ртуть, сурьма**, а также металлоиды **селен и мышьяк**. Многие из них являются d-элементами и легко образуют комплексные соединения с биолигандами. Некоторые комплексы металлов с органическими лигандами по своим характеристикам (геометрический размер, распределение зарядов в молекуле и др.) близки к природным соединениям, присутствующим в организме, и поэтому могут подменять аминокислоты, гормоны и нейромедиаторы.

Попавшие в воду соединения тяжелых металлов сравнительно быстро распространяются по большому объему. Частично они выпадают в осадок в виде карбонатов, сульфатов или сульфидов, частично адсорбируются на минеральных или органических осадках. Поэтому содержание тяжелых металлов в отложениях постоянно растет. Особенно напряженная ситуация может возникнуть, если адсорбционная способность осадков будет исчерпана. Необходимое для этого время нельзя установить с точностью, однако, когда будет достигнута адсорбционная емкость, тяжелые металлы начнут поступать в воду. Но еще задолго до наступления насыщения тяжелые металлы из отложений могут переходить в воду, оказывая вредоносное воздействие на окружающую среду. Частично этот процесс наблюдается в половодье, например при таянии снегов, когда бурные потоки воды уносят донные отложения. Если рН воды значительно меньше 7, то осажденные тяжелые металлы могут перейти в воду. Значение рН уменьшается при попадании кислот в реки и в сильно заросшие водоемы, когда в результате активной деятельности растущих микроорганизмов выделяется особенно много  $\text{CO}_2$ . При переходе металлов в воду известную роль играет, кроме того, процесс комплексообразования с ионами этилендиаминтетраацетата и нитрилтриацетата, которые содержатся в очищающих препаратах и моющих средствах.



Образование комплексных соединений происходит путем замещения металлом атомов водорода карбоксильных групп и одновременного взаимодействия катиона с атомами азота аминогрупп за счет донорно-акцепторной связи:

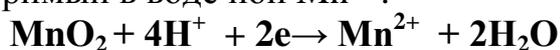


Наряду с приведенными выше давно известными путями попадания в воду тяжелых металлов обнаружены реакции, в результате которых

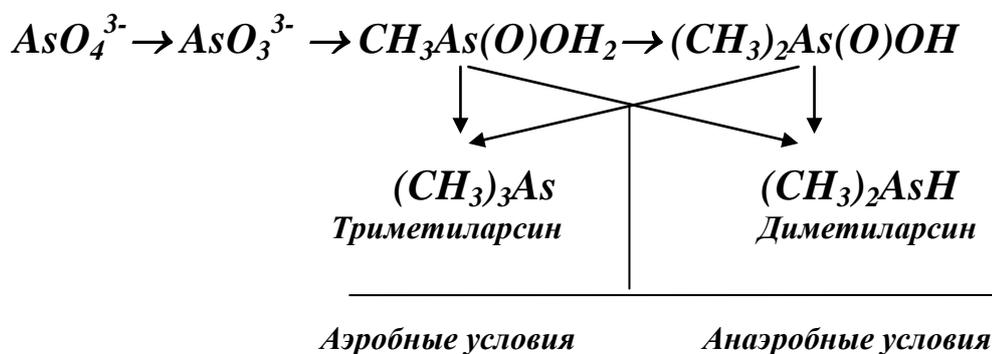
тяжелые металлы становятся растворимыми в воде и в липидах (маслах и жирах), проникая затем в организм и включаясь в трофические цепи.

Для ртути и олова было обнаружено, что в морских анаэробных условиях, т.е. в отложениях отмерших водорослей, они, присоединяя водород, переходят в летучие соединения ( $\text{HgH}_2$ ,  $\text{SnH}_4$ ). Такого рода гидрирование может осуществляться и с другими тяжелыми металлами. Это означает, что на отдельных участках моря, покрытых обильной растительностью, покров из водорослей не только угрожает морским обитателям, но и повышает активность тяжелых металлов, переводя их в форму летучих гидридов, в которой они покидают воду.

Марганец при окислении выпадает в виде нерастворимого  $\text{MnO}_2$ , который в анаэробных условиях, вероятно с помощью микроорганизмов, переходит в растворимый в воде ион  $\text{Mn}^{2+}$ .

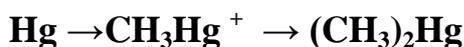


Для некоторых тяжелых металлов и металлоидов установлена возможность микробиологического алкилирования, таким образом они могут включаться в цикл питания; метилирование характерно для мышьяка и ртути. У мышьяка наблюдается переход арсената в арсенит, а затем в метилмышьяковую и диметилмышьяковистую кислоту.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



В случае олова при участии микробов возможно метилирование соединений олова (IV) с образованием диметил- и триметилоловохлоридов  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Sn}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$ .

Металлическая ртуть может метилироваться в две стадии:



Как ионы метилртути, так и диметилртуть хорошо сорбируются организмом.

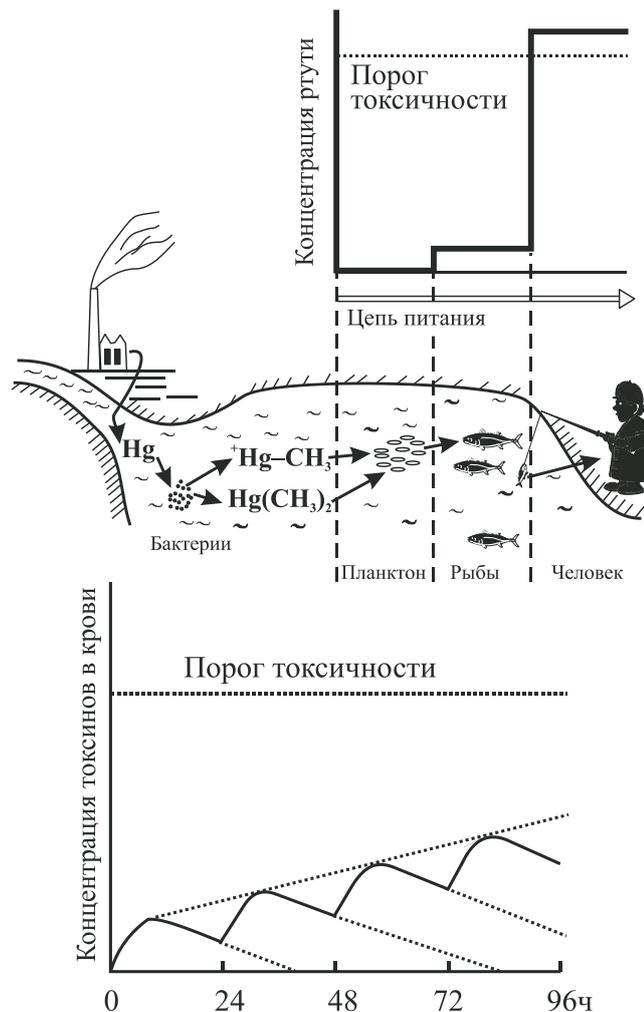
Появление алкилсвинцовых соединений в организмах связано с микробиологическими процессами; его причиной может быть и тетраэтилсвинец, содержащийся в этилированном бензине, который используется в качестве автомобильного топлива.

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

Экологическое значение тяжелых металлов или других устойчивых токсинов в трофической цепи можно продемонстрировать на примере ртути – первого металла, для которого было обнаружено **биоаккумуляция**.

В 1953 г. в Японии жителей побережья в бухте Минамата было обнаружено заболевание, сопровождавшееся потерей чувствительности языка и губ, нарушением речи, слуха и зрения, координации движения при ходьбе. Это заболевание, вошедшее в литературу под названием "**болезнь Минамата**", закончилось смертью более чем для 200 больных. Интенсивное расследование позволило установить, что на ацетиленовом производстве ртутные отходы сбрасывались в реку, впадающую в бухту Минамата. Ртуть, о чем первоначально и не подозревали, микробиологическим путем превращалась в метилртуть, которая через планктон, моллюсков и рыб в конце концов попадала в пищу. В этом цикле ртуть постепенно концентрировалась и в конце цепи, дойдя до человека, достигла токсичной концентрации. Такого рода кумуляция возможна только тогда, когда токсин поступает в организм быстрее, чем выводится из организма. Подобные вещества представляют особую опасность для организма вследствие их устойчивости и липофильности (взаимодействия с жирами), обуславливающими большой период полувыведения, т.е. время, в течение которого выделяется или разрушается половина усвоенного организмом вещества.

Кроме нарушений центральной нервной системы, легко преодолевающие плацентарный барьер ртутьорганические соединения проявляют также эмбриотоксические эффекты: концентрация ртути в крови плода всегда выше, чем в крови матери. В 1978 г. было сообщено, что у значительной части детей, рожденных женщинами, проживающими в районе бухты Минамата, отмечались симптомы церебрального паралича и нарушения психического развития. Ртуть также вызывает у человека некрозы и разрушение серого вещества мозга вплоть до полной атрофии. Биологический период полувыведения ртути составляет для большинства тканей организма человека 70—80 дней.



*Рис.2.8. Микробиологический метаболизм ртути в воде и ее накопление в трофической цепи, кумуляция в организме при периоде полувыведения 24 ч.*

Для другого опасного элемента – кадмия – период полувыведения составляет более 10 лет, поэтому даже следам кадмия, если они систематически попадают в организм, надо уделять самое серьезное внимание. В этом отношении показательна история возникновения болезни "итаи-итаи", первые случаи которой были зарегистрированы в Японии в 1947 г., а к 1965 г. от нее погибло 100 человек и еще большее число людей превратилось в инвалидов. Заболевание выражается в болезненном скручивании костей, анемии и почечной недостаточности, приводит к деформации скелета и множественным переломам костей. Причиной болезни стало длительное употребление в пищу риса с концентрацией кадмия 1 мг/кг, выращиваемого на полях, в оросительные воды которых попадали загрязненные кадмием стоки промышленного предприятия. В условиях дефицита кальция при этом происходило его замещение на кадмий в белке кальмодулине, нарушение обмена кальция

и фосфора в почках и последующее вымывание их из костей.

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

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

## ***2.10. Почвы. Средний химический состав почв. Основные загрязняющие компоненты***

**Почва** представляет собой особое природное образование, возникшее в результате преобразования поверхностных слоев литосферы под совместным воздействием воды, воздуха, климатических факторов и живых организмов, в условиях гравитационного поля Земли. Неорганические компоненты почвы могут существенно различаться по элементному и минералогическому составу. **Кварц (песок), глина и частично известняк** представляют собой основные минеральные составляющие почвы. В почве также содержатся кристаллические вторичные глинистые минералы, вода (в гидратной форме, в порах и капиллярах) и газы.

Содержание органических материалов в почве колеблется от < 2% до 20% в болотистых почвах. Органические материалы подразделяют на **негуминовые вещества и гумус** (гумины).

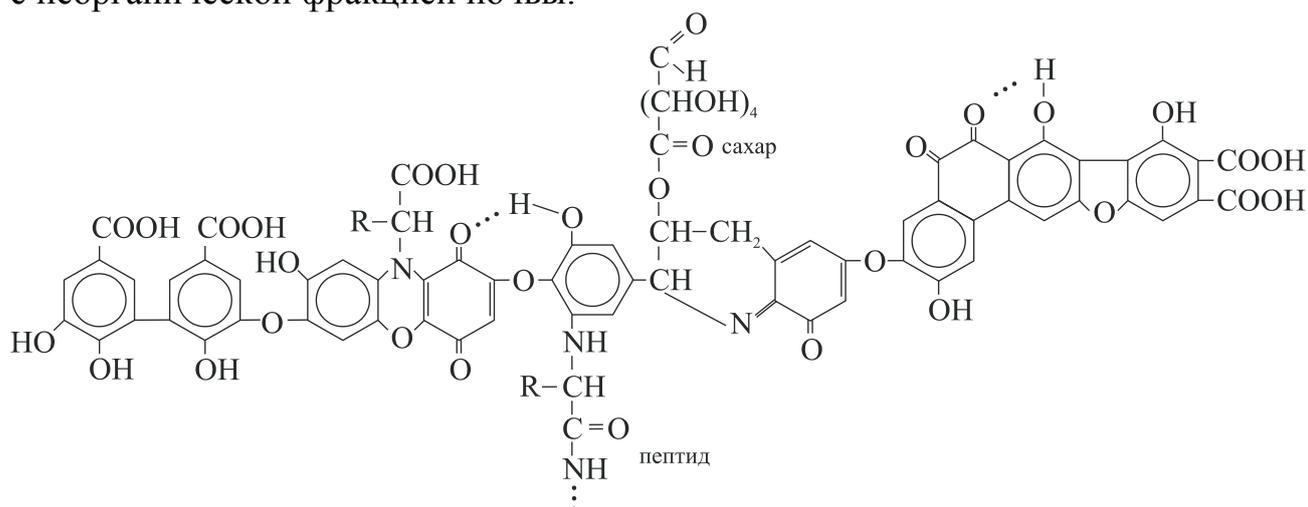
**Негуминовые вещества** включают не полностью разложившиеся остатки растений и животных, жиры и дубильные вещества, пектины и гемицеллюлозу, сахара и соответственно полисахариды, легко разлагаемые и поэтому не попадающие под понятие "гумус".

**Гумус** определяется как комплексная и довольно устойчивая смесь

коричневых или темно-коричневых аморфных коллоидных материалов, которые образуются из тканей многочисленных отмерших организмов (остатков разложившихся растений, животных и микроорганизмов). Своеобразные физико-химические свойства делают гумус важнейшим компонентом почвы, определяющим ее плодородие; он служит источником азота, фосфора, серы и микроэлементов для растений. Кроме того, гумус повышает катионообменную емкость, воздухопроницаемость, фильтруемость, влагоемкость почвы и препятствует ее эрозии.

По своей способности к растворению и выпадению в осадок **гуминовые вещества** можно разделить на три группы:

- гуминовые кислоты**, растворимые в разбавленных щелочах и обратимо осаждаемые кислотами;
- фульвокислоты**, растворимые в разбавленных щелочах и остающиеся в растворе после подкисления;
- гумин**, нерастворимый в щелочах и кислотах и образующий комплексы с неорганической фракцией почвы.



*Рис. 2. 9. Гипотетическая структура молекулы гуминовой кислоты*

В принципе вещества всех трех групп имеют аналогичную структуру и отличаются лишь числом и видом функциональных групп, определяющих их растворимость и осаждаемость.

Химическая структура гуминовых веществ определена экспериментом при изучении их разложения и идентификации полученных при этом продуктов. Другим современным методом, используемым для выявления структуры гуминовых веществ, является метод ЯМР —  $^{13}\text{C}$ .

В соответствии с современным состоянием знаний гуминовые вещества на 35-92% состоят из ароматических соединений, все остальное — алифатические органические вещества. Среди ароматических

составляющих определены **фенолы, хиноны, бензойные кислоты и азотсодержащие гетероциклы**. Алифатические составляющие — это преимущественно **полиэфиры**. Гумус содержит также относительно устойчивую полисахаридную фракцию. Кроме того, в гумусе в относительно высокой концентрации содержатся стабильные свободные радикалы.

**Эколого-химическая характеристика качества почвы** определяется важнейшими для практического использования химическими данными, такими как общее содержание органических соединений (гумуса), азота (аммонийного, нитратного и связанного с органикой), связанной угольной кислоты (карбонаты кальция и магния), питательных веществ для растений — кальция, магния, калия, фосфора, микроэлементов, а также способность к их биологическому усвоению. При определении качества почвы играют роль и более простые характеристики, например механический и фракционный состав, значение pH, сухой вес, удельный и насыпной вес, влагоемкость, гигроскопичность, теплота смачивания, объем пор, ионообменная емкость, буферные свойства.

Почвы обладают некоторыми свойствами, которых лишены воздушная и водная среда. Частицы почвы образуют «мелкоячеистый фильтр», который весьма эффективно задерживает твердые взвеси из вод, просачивающихся в почву. В то же время поры почвы служат копилкой питательных веществ. Частицы глины и гумуса также адсорбируют целый ряд веществ. Таким образом, почвы в течение ряда лет или десятилетий могут удерживать вредные вещества, не давая им возможности перейти в грунтовые воды. К наиболее значимым инородным антропогенным загрязнителям почв, приводящим к их структурным изменениям, относятся **кислотные загрязнения, тяжелые металлы, пестициды**. Химические изменения почвы могут происходить также в результате ненадлежащего ухода за ней, например, из-за уплотнения или ее чрезмерного увлажнения, внесения удобрений.

К веществам, всегда имеющимся в естественной почве, концентрация которых может возрасти в результате антропогенной деятельности, относятся, например, металлы: свинец, ртуть, кадмий, медь и др. Повышенное содержание свинца может быть вызвано, в частности, атмосферной иммиссией (поглощением из атмосферы) выхлопных газов автомобилей. В почву соединения свинца поступают также в результате внесения компостных удобрений, пестицидов и т. п. Мышьяк содержится во многих естественных почвах в концентрации примерно  $10 \text{ млн}^{-1}$ , однако его содержание может увеличиваться до  $500 \text{ млн}^{-1}$ . Повышение концентрации до  $121 \text{ млн}^{-1}$  найдено в почвах фруктовых садов и огородов как следствие применения арсената свинца.

Диапазон колебаний природных концентраций — в данном случае от 10 до 500 млн<sup>-1</sup> — указывает на трудности измерений (естественный фон обычно неизвестен) и оценки незначительного повышения исходной концентрации за счет деятельности человека. Ртуть в обычных почвах содержится в количестве от 90 до 250 г/га; за счет средств протравливания зерна она может ежегодно добавляться в количестве около 5 г/га; примерно такое же количество попадает в почву с дождем. Дополнительные загрязнения возможны при внесении удобрений, компостов и с дождевой водой.

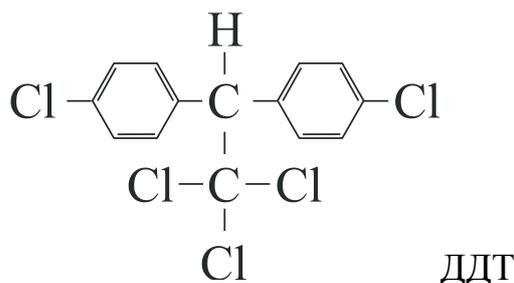
Качественные и количественные изменения при длительном пребывании в почве посторонних органических химических веществ и механизмы их перераспределения в почве до настоящего времени не изучены ни для одного такого вещества.

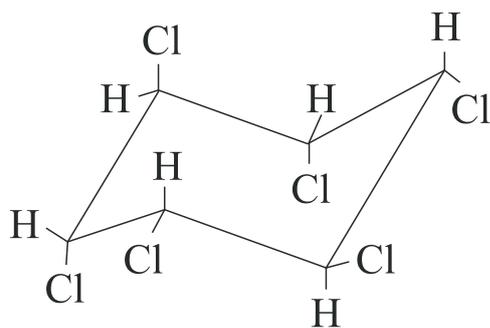
В процессе превращения органических веществ в почве большую роль играют как абиотические, так и биотические реакции, протекающие под воздействием находящихся в почве живых организмов, а также свободных ферментов.

Образование неэкстрагируемых или связанных остатков в почве в значительной мере определяет ее качество на длительный период времени.

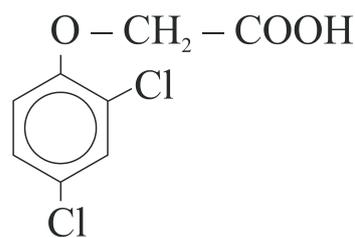
### ***2.10. 1. Пестициды в почве***

Широкое использование пестицидов – химических средств борьбы с сорняками (гербициды и дефолианты), насекомыми-вредителями (инсектициды) и грибковыми заболеваниями (фунгициды) - началось в 40-х гг. XX века, хотя некоторые из них были известны уже давно. Например, гексахлорциклогексан (ГХЦГ) был получен Фарадеем еще в 1825 г. Инсектицид дихлордифенилтрихлорметилметан (ДДТ) был синтезирован немецким химиком Цейдлером в 1874 г., но лишь перед началом второй мировой войны Мюллер обнаружил у данного соединения инсектицидную активность. ДДТ с успехом был применен для уничтожения малярийного комара (анофелеса). В 1948 г. Мюллер был удостоен за свое открытие Нобелевской премии в области медицины.





Линдан  
( $\gamma$ -ГХЦГ)



2,4- Д

По статистическим данным в 70-е годы прошлого столетия во всем мире было синтезировано около 0.5 млн т пестицидов, а в 1980 г. их производство только в четырех странах (США, Япония и Италия) превысило 1.7 млн т.

В первое время проникновению пестицидов в почву не придавалось значения, однако позднее стали разрабатываться методы обнаружения распада пестицидов и их адсорбции в почвах. При изучении распада этих соединений прежде всего оценивают уменьшение концентрации исходного вещества и скорость его распада как время, необходимое для полного исчезновения пестицида. Необходимо изучать также дальнейшее поведение продуктов распада в почве и их токсичность.

Пестициды накапливаются в почве в результате диффузии в кристаллические решетки минералов (глин), при отложении их в гумусах и при их проникновении в полости частиц гумуса. Исследования по выяснению превращений пестицидов в почвах и их взаимодействия с другими веществами, за исключением отдельных случаев, систематически не проводились.

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

Негативное влияние пестицидов на организм человека подробно рассмотрено в разделе 3.

О поведении большинства пестицидов в почвах существуют только общие предположения, как это видно, например, из табл.2.7.

Таблица 2.7. Поведение отдельных пестицидов в почве. Приведенные данные по устойчивости относятся к распаду 75—100% первоначального количества. Критерием распада принята потеря биологической активности

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

В отдельных случаях имеются и более полные сведения. Так, например, известно, что хлорсодержащие соединения, особенно в анаэробных условиях, отщепляют атомы хлора при замещении их группами  $\text{OH}$ . При этом биологическая активность вещества значительно снижается.

В аэробных условиях хлорсодержащие углеводороды обладают исключительной устойчивостью. В анаэробных условиях группы  $\text{NO}_2^-$  восстанавливаются до  $\text{NH}_2^-$ . Сложные эфиры фосфорной кислоты и метилкарбаматы легко гидролизуются.

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

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

**Неэкстрагируемые остатки средств защиты растений** в составе растений и в почве определяются IUPAC (Международный союз теоретической и прикладной химии) следующим образом: неэкстрагируемые (связанные) остатки в растениях и почве представляют собой химические вещества, которые образуются из пестицидов после их использования по назначению в сельском хозяйстве и не извлекаются методами, не изменяющими существенно их химическое строение. В этой связи они представляют собой либо сами исходные вещества, либо их производные, либо продукты их распада. Методы извлечения в данном случае включают экстракцию растворителями или перегонку, которые применяются при извлечении химических веществ из образцов почвы. При упоминании о неэкстрагируемом остатке всегда нужно указывать метод его извлечения.

В соответствии с современным уровнем знаний возможны следующие виды связи в неэкстрагируемых остатках, находящихся в почве:

- включение в слоистую структуру глинистых минералов;
- нековалентное включение в пустоты гуминовых макромолекул; то же при участии водородных связей, ван-дер-ваальсовых сил, взаимодействий с переносом заряда;

-ковалентные связи с мономерами и встраиванием в гуминовую макромолекулу.

Ковалентные связи особенно важны для веществ с реакционно-способными группами, подобными мономерам гуминовых веществ, в частности для фенолов и ароматических аминов.

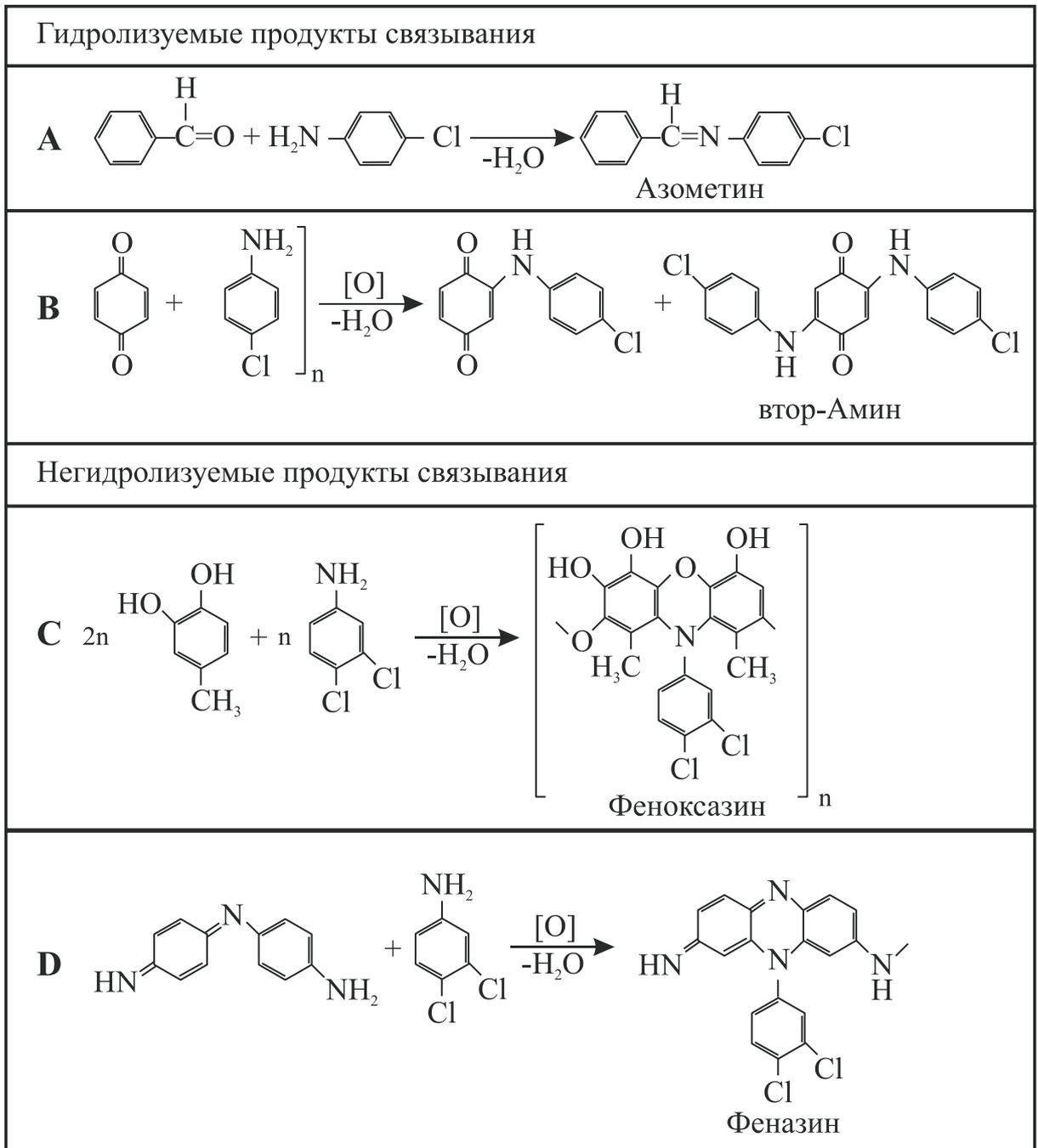


Рис. 2.10. Связывание хлоранилинов с мономерами гуминов в почве

На рис.2.10 представлены некоторые реакции хлоранилина с гуминовыми мономерами. Эти реакции протекают абиотически. Реакции (А) и (В) приводят к образованию гидролизуемых связей азометинового или аминного типа. Образовавшиеся таким образом связанные остатки снова освобождаются в результате гидролиза. В реакциях (С) и (D) происходит встраивание аминной группы в гетероциклическую кольцевую систему феноксазинового или феназинового типа, не поддающуюся гидролизу. Эти реакции катализируются внеклеточными ферментами грибов.

Так как за длительный период связанные остатки химических веществ в почве в процессе микробиологического разложения и длительного превращения гуминовых материалов могут снова освобождаться в небольших количествах и тем самым становиться биологически активными по отношению к растениям, они требуют постоянного контроля. До тех пор пока они не минерализуются или каким-либо образом не войдут в углеродный обмен веществ, их следует рассматривать как посторонние для окружающей среды вещества.

## ***2.11. Загрязняющие вещества в продуктах питания***

*Пока мы живы, пища нам нужна,  
В ней сил исток, дает нам рост она,  
Когда же нужной пищи не хватает,  
Слабеем мы, и тело наше тает.  
Хвалы достойна пища, если вновь  
Она заменит и очистит кровь.  
Авиценна*

Значительное загрязнение природной среды вредными веществами привело к тому, что, поступая в организм человека главным образом с пищевыми продуктами животного и растительного происхождения, токсиканты накапливаются в различных его органах и тканях, поражают их, вызывая острые и хронические отравления, а также становятся причиной тяжелых заболеваний.

Поэтому, проблема качества питания является ключевой для экологической химии.

### ***2.11.1. Нежелательные природные составляющие***

Оценка антропогенных химических веществ, поступающих в продукты питания, основана на исходных данных о том, какие

нежелательные вещества содержатся в природных продуктах питания. Они являются как обычными составляющими природных продуктов питания, так и природными загрязняющими веществами. Нежелательные или даже вредные вещества природного происхождения могут находиться не только в отдельных и несущественных видах пищи, но и в основном исходном сырье для ее производства.

Важнейшими продовольственными культурами на Земле являются **рис, пшеница и кукуруза**. В них содержатся ингибиторы ферментов протеазы и амилазы, агглютинины, авитамины, фитаты, бензо(а)пирен и его производные и т. п.; в большинстве своем эти культуры содержат избыток лейцина и недостаток триптофана и ниасина, что может вызывать болезнь «пеллагру». **Картофель**, который после злаковых имеет самое большое значение в качестве продовольственной культуры, наряду с ингибитором протеазы и агглютинидами содержит до 150 идентифицированных к настоящему времени соединений, среди них алкалоид соланин, щавелевая кислота, мышьяк, таннин и нитраты. Известны случаи смертельного отравления в результате потребления картофеля, содержащего алкалоид соланин, замедляющий реакции, катализируемые ферментом холинэстеразой.

Несмотря на наличие в продуктах питания вредных или даже ядовитых веществ, отравления происходят довольно редко, так как эти вещества разлагаются в процессе приготовления пищи. Относительно действия токсикологически сомнительных веществ, которые человек принимает с пищей, существует концепция объяснения их безвредности, которую следовало бы обсудить также и для ксенобиотиков. Согласно этой концепции:

- устанавливаются нормальные концентрации в продуктах питания;
- токсичность веществ различной природы не суммируется;
- вредные воздействия ослабляются многочисленными антагонистическими влияниями.

Синергические эффекты наблюдаются очень редко (например, съедобный гриб-навозник с алкогольными напитками). Основываясь на этих трех положениях, именно многообразие токсикологически сомнительных веществ, содержащихся в пище, можно рассматривать как лучшую гарантию безопасности — согласно концепции «Safety in numbers» (безопасность — в многообразии).

Загрязнение пищи из посторонних природных источников возможно, например, из почвы с экстремально высоким или, наоборот, низким содержанием некоторых минералов, ядовитыми высшими растениями, насекомыми или микроорганизмами, которые обитают в качестве паразитов или сапрофитов на продовольственных растениях или в готовой пище. Кроме того, некоторые опасные вещества могут

попадать в, казалось бы, безупречные пищевые продукты через цепи питания.

Можно привести следующие примеры природных загрязнений. Если зерновые культуры выращивают на полях с высоким естественным содержанием селена, то сера в аминокислотах (цистеин, метионин) замещается селеном. Образовавшиеся «селеновые» аминокислоты могут привести к отравлению животных и человека.

Недостаток молибдена в почве приводит к накоплению в растениях нитратов; в присутствии природных вторичных аминов начинается последовательность реакций, которые могут инициировать у теплокровных животных развитие раковых заболеваний.

Ядовитые высшие растения могут оказаться в зерне, например, в виде семян сорняков, — семена дурмана содержат тропановые алкалоиды, а куколя обыкновенного — токсичный сапонин. Понтийский мед, который пчелы в Турции собирают с некоторых видов рододендрона и азалии, также является загрязненным продуктом питания. Он содержит грайанотоксин I и родственные ему соединения. Мед, собранный с *Gelsemium* (желтый жасмин) или различных пасленовых, также может оказаться токсичным.

Загрязнение пищевых продуктов происходит членистоногими, например, долгоносиком амбарным или мучными клещами. Микроорганизмы и продукты их жизнедеятельности, несомненно, являются важнейшим источником природного загрязнения продовольствия.

**Микотоксинами** называют токсичные продукты обмена веществ низших грибов. Уже в древности и в средние века бывали случаи массового отравления спорыньей — грибом, паразитирующим на зерновых (огонь «Святого Антония»); в Германии алкалоиды спорыньи (типа лизергиновой кислоты) еще в 80-х годах XVIII в. стали причиной массовых отравлений. В последнее время ведутся интенсивные исследования ядовитых веществ, образующихся плесневыми грибами (*Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*), которые могут содержаться во многих продуктах питания. Значение микотоксинов для оценки качества продовольствия становится особенно ясным, если учитывать тот факт, что афла-токсин В<sub>1</sub> провоцирует рак печени.

В продуктах питания могут содержаться токсины ботулизма — **бактериальные яды**, представляющие собой белковые вещества, которые относятся к наиболее сильным из известных в настоящее время природных ядов.

### *2.11. 2. Антропогенные загрязнения*

Антропогенные химические вещества подразделяются на индифферентные, нежелательные или вредные. Основные источники



значительной степени потеряла остроту, и загрязнение свинцом снизилось с переходом на новые сорта моторного топлива, не содержащие тетраэтилсвинца.

В то время как свинец попадает в организм человека по цепи питания из растительной пищи через печень и почки жвачных животных, **ртуть**, как было показано выше, в основном накапливается в организмах рыб и моллюсков и также в печени и почках млекопитающих. В 70-е годы XX века, когда ртутьсодержащие препараты широко использовались при протравливании семян, были зарегистрированы несчастные случаи при работе с протравленным семенным материалом. Ртуть проникает в организм в основном в виде метилсодержащих соединений. Принято, что годовая доза для взрослого человека составляет 18 мг ртути или 10 мг метилртути.

**Кадмий** попадает в организм человека с растительной, мясной (потроха) пищей, а также съедобными грибами. Допустимая норма для человека составляет 0,5 мг в неделю. Многие другие тяжелые металлы могут вызывать в организме человека сходные биологические первичные эффекты. Влияние тяжелых металлов на организм человека рассмотрено в главе 2.9.2.

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

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

Среди радионуклидов антропогенного происхождения главную роль играют I-131, Cs-137 и Sr-90. После аварии атомного реактора в Чернобыле (апрель 1986 года) прежде всего было обнаружено сильное

загрязнение радионуклидом I-131 — источник  $\beta$ - и  $\gamma$ -излучений. Вследствие сравнительно небольшого периода полураспада этого радионуклида (8 дней) его физиологическое действие на человека продолжается практически только в течение приблизительно 60 дней. За это время (почти 7,4 периода полураспада) активность I-131 уменьшается почти в 128 раз. Через промежуток времени, равный 10 периодам полураспада (что соответствует распаду почти всех ядер), активность радионуклидов составит 1/1024 от первоначального значения активности или числа ядер радионуклида. Радиоактивный йод попадает в организм человека вместе со свежим молоком, свежими овощами и яйцами. Попавший в организм йод накапливается в щитовидной железе, загрязняя ее в более значительной степени, чем остальные органы.

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

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

Накопление радионуклидов в определенных органах и тканях приводит к более опасным последствиям, чем их равномерное рас-

пределение по всему организму. Это является одной из причин того, что С-14 и тритий Н-3 рассматриваются как сравнительно «безвредные» радионуклиды. Тем не менее оба этих радионуклида имеют большие периоды полураспада (5570 лет у С-14 и 12,3 года у Н-3), что обеспечивает им длительность пребывания в цепи питания.

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

По соображениям охраны здоровья людей для различных пищевых продуктов были установлены нормативы допустимого содержания радионуклидов, хотя предельные концентрации при этом не всегда достаточно биологически обоснованы. Так, например, для I-131 предельно допустимая концентрация в молоке составляет 500 Бк/л. (Бк – беккерель- единица активности радионуклида, равная 1 акту распада в 1с.). Но эта принятая за норму величина в меньшей степени предохраняет ребенка, чем взрослого, так как в связи с особенностями роста у детей при потреблении литра молока щитовидная железа испытывает в восемь раз большую нагрузку, чем у взрослого. Этот пример показывает, что существующие нормативы нуждаются в подробном и тщательном обсуждении.

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

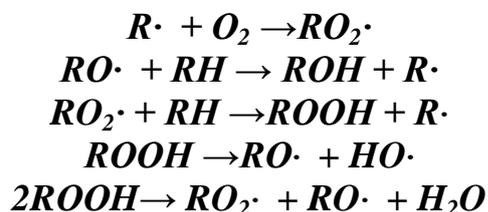
### ***2.11. 3. Влияние обработки пищевых продуктов***

При промышленном изготовлении пищевых продуктов в основные продукты вносят различные добавки, а при кулинарных процессах (жарение, варка, сушка и др.) происходят химические превращения веществ, в ходе которых образуются новые соединения.

Изменение свойств пищевых продуктов происходит и при до-

бавлении стабилизаторов, которые должны обеспечить продукту большую устойчивость. При изготовлении сгущенного молока, например, его свертывание предотвращают добавкой **гидрокарбоната натрия, гидрофосфата натрия и цитрата натрия**. Эти стабилизирующие продукты препятствуют бактериальным процессам свертывания молока, однако "возраст" молока после введения консервантов с трудом удается установить.

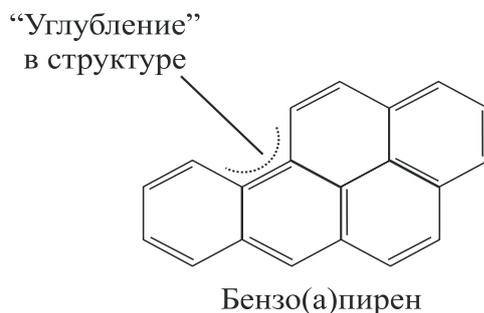
При нагревании жиров образуются вещества, токсические свойства которых были установлены в опытах на животных. Ненасыщенные жирные кислоты даже при комнатных температурах способны к самоокислению, в результате которого образуются **алкил-, алкокси- и пероксирадикалы**. Установлено, что в процессе образования радикалов принимают участие также карбоксильные группы жирных кислот.



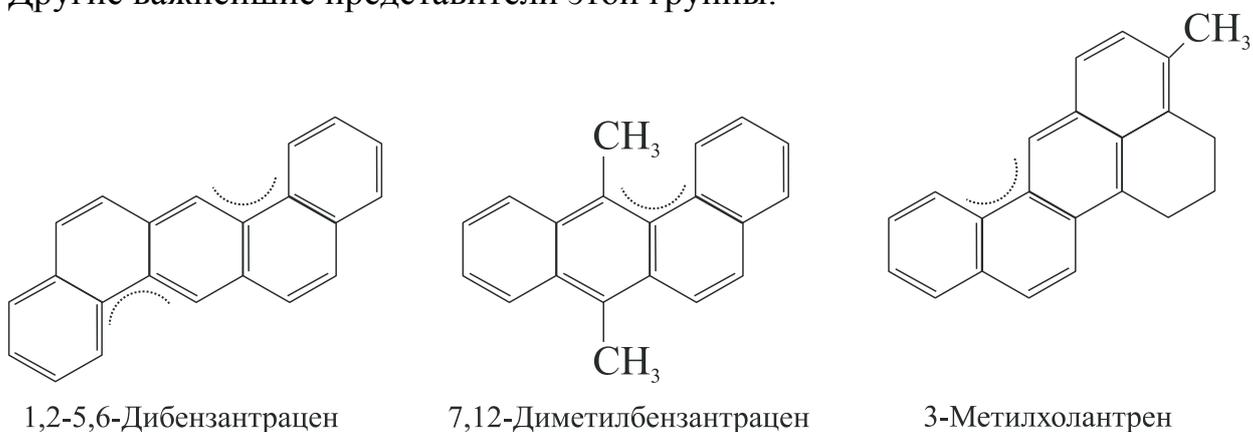
С увеличением времени реакции, т.е. времени обработки жира, и с ростом температуры (обычно при поджаривании температура равна примерно 160°C) происходит множество различных реакций, которые с трудом можно перечислить ввиду их сложности. В этих реакциях участвуют и жирные кислоты с образованием летучих альдегидов, наблюдаются также и реакции полимеризации. Пероксирадикалы и полимеризаты жирных кислот, образующиеся при нагревании до высокой температуры, либо при многократном нагревании, вызывали у подопытных животных раздражение пищеварительного тракта, увеличение размеров печени и замедление роста. Недостаток витамина Е усиливает проявление этих симптомов, главной причиной которых следует считать присутствие радикалов. Продукты, связанные с использованием жирных кислот и их химическим превращением, не причиняют особо значительного ущерба здоровью человека, если только не употреблять их систематически.

При копчении и поджаривании мяса оно постоянно находится в дыме над продуктами сгорания, что придает пище своеобразный аромат. Устойчивость мяса после копчения обуславливается присутствием веществ фенольного характера. При копчении образуются и полициклические углеводороды, которые вместе с дымом оседают на мясе. Полициклические ароматические углеводороды почти нерастворимы в воде, имеют высокую температуру кипения и с трудом

поддаются разрушению. Основным соединением этого класса является **бензо(а)пирен**.



Другие важнейшие представители этой группы:



*Рис.2.12. Полициклические ароматические углеводороды*

Все эти соединения имеют углубление в структуре молекулы, так называемую "вау-область", характерную для многих канцерогенных веществ. При холодном копчении в дыме содержание бензо(а)пирена всегда ниже, чем при горячем копчении (60—120°C). Среднее содержание бенз(α)пирена в копченостях составляет 2-8 мкг/кг. При поджаривании подобные вещества образуются из перегретых жиров. При поджаривании на древесном угле содержание бензопириенов составляет около 50 мкг/кг и превосходит их содержание после поджаривания инфракрасным облучением (0,2-8 мкг/кг). Если подобрать оптимальное расстояние от нагревателя или вести холодное копчение при температурах 12—24°C, то можно свести содержание бензопириенов в мясных копченостях до минимума.

При изготовлении вин образуются высшие спирты. В то время как пропиловые спирты в общем безвредны для человека, **амиловые спирты** (пентанола) вызывают головную боль и угнетающе

воздействуют на нервную систему в меньших концентрациях, чем этанол. Наряду с состоянием возбуждения и бессонницей могут наблюдаться цветные галлюцинации. Амиловые спирты удаляются из крови только через 15-30 ч.

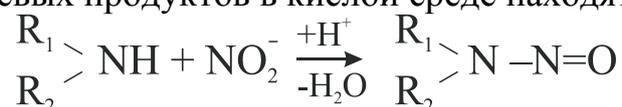
С ростом молекулярной массы растет растворимость спиртов в жирах и их кумуляция в мозге, одновременно замедляется их выведение из организма. При выдержке вин в них образуются **амилвалерианат, амилацетат, амилбутират**, различные **альдегиды** и многие **сложные эфиры валерьяновой кислоты**, которые не только придают винам аромат, но и усиливают их последствие, которое выражается в головокружении, приливе крови к голове и сердцебиении. Амиловые спирты в больших количествах (до 50 мг на 100 мл) содержатся в коньяках, наливках и других высокоароматизированных алкогольных напитках. **Этанол** в больших количествах также наносит значительный вред здоровью. Концентрация этанола в крови 1,4 промилле соответствует острому отравлению, 4-5 промилле приводят к летальному исходу. В меньших концентрациях этанол подавляет активность нейронов, действуя как угнетающе, так и возбуждающе на центральную нервную систему. При систематическом употреблении наблюдаются ожирение и цирроз печени с необратимыми нарушениями обмена веществ, заканчивающимися летальным исходом.

Особенная сложность при алкогольных отравлениях заключается в том, что этот токсин не выделяется из организма, а метаболизируется. Если, несмотря на систематическое употребление алкоголя, печень незначительно затронута циррозом, то при отказе от алкоголя может произойти регенерация ее функций. Поражение клеток центральной нервной системы является необратимым процессом. Подробнее метаболизм этанола в печени будет разобран в разделе 3.

Другим распространенным напитком является кофе, содержащийся в нем кофеин, может вызвать нежелательные побочные явления. Поэтому часть продажного кофе выпускается без кофеина. Раньше для этого кофе-бобы обрабатывали органическими растворителями, например **дихлорметаном**, после предварительной обработки водяным паром. Остатки растворителя испаряли, однако это не обеспечивало его полного удаления. Во многих опытах, в том числе на млекопитающих, было установлено мутагенное действие дихлорметана. В некоторых случаях, например при опытах с крысами-самцами, было установлено канцерогенное действие дихлорметана; возможны также и другие его токсические проявления. Если при удалении кофеина в кофе остаются совершенно незначительные количества растворителя, то все равно вопрос о применимости этого метода остается спорным, поскольку согласно действующему законодательству предельное содержание всех

хлорсодержащих растворителей не должно превышать 25 мкг/л. В США для извлечения кофеина из кофе используют **дихлорэтан**. В ФРГ используют безупречный с экологической точки зрения метод экстракции, основанный на обработке кофе-бобов углекислым газом при температуре 70-90°C и давлении 100—200 атм.

При обработке мяса и рыбы, а также при изготовлении сыра могут образовываться **нитрозамины**, если одновременно с процессом приготовления пищевых продуктов в кислой среде находятся нитриты:



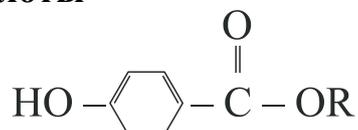
Мясные продукты и колбасы могут содержать от 0,5 до 15 мкг/кг нитрозаминов. Ежедневно в организм с пищей поступает 0,1—1 мкг нитрозаминов. К этому надо добавить то неопределенное количество, которое образуется непосредственно в пищеварительном тракте.

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

#### 2.11.4. Консервирование и упаковка продуктов

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

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

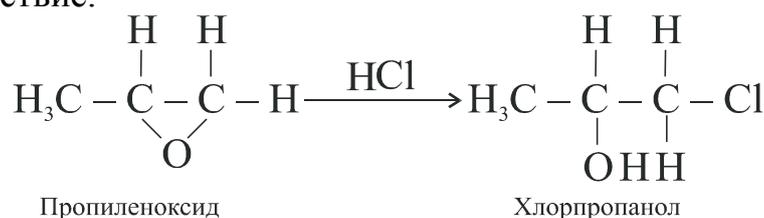


Чаще всего применяют метиловый и пропиловый эфиры, которые обладают бактерицидными и фунгицидными свойствами. Продукты питания должны содержать не более 0,1% эфира. Консерванты, обладающие благодаря наличию фенольной группы высоким консервирующим эффектом, оказывают и определенное побочное физиологическое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

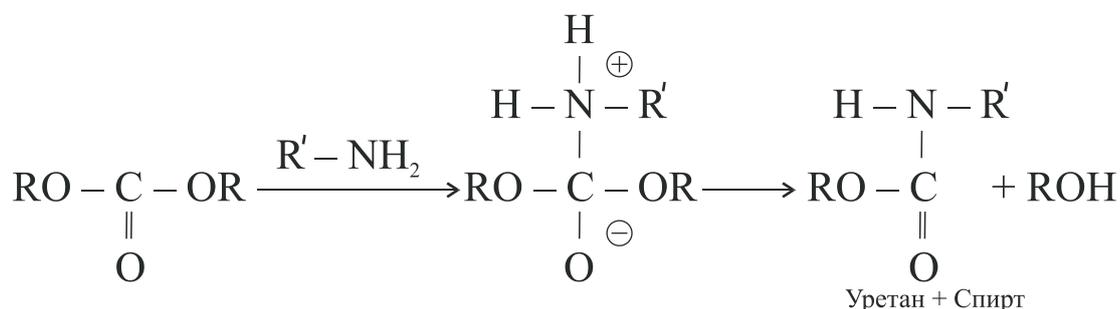
судорог. Не следует, однако, переоценивать опасность применения этих средств консервирования.

Сложнее обстоит дело с **сернистой кислотой**, точнее с солями, которые выделяют сернистую кислоту. Сернистую кислоту используют для придания устойчивости винам, ее добавка в количестве до 20 мг/л уже препятствует образованию плесени. При концентрации сернистой кислоты более 40 мг/л (для индивидуумов с повышенной чувствительностью 25 мг/л) она может вызывать головную боль. Допустимая граница добавления сернистой кислоты для сохранения вин составляет 30 мг/л, т.е. выходит за пределы воздействия при повышенной чувствительности к ней. Большие количества сернистой кислоты можно встретить в молодых незрелых винах (типа «Божоле»). Запрещено повышать стойкость мяса и рыбы с помощью сернистой кислоты (сернистая кислота устраняет гнилостный запах мяса, даже если начался микробиологический процесс его разложения).

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



**Диэтиловый эфир угольной кислоты** (диэтоксикетон) был запрещен для использования в пищевой промышленности, так как с первичными или вторичными аминами он образует уретаны, обладающие канцерогенным действием:



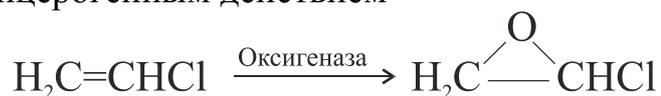
Подобные процессы могут идти в винах и жидких продуктах питания. В качестве замены этого консерванта был предложен **диметилдикарбонат**  $\text{CH}_3\text{-O-(CO)-O-O-(CO)-O-CH}_3$ , не обладающий канцерогенным действием. Последний, однако, несмотря на всю эффективность его

действия при холодной стерилизации, был встречен с осторожностью и запущен в производство продуктов питания только после прохождения всего комплекса испытаний.

**При консервировании продуктов питания ни в коем случае нельзя использовать антибиотики!** Если добавка антибиотиков и не принесет прямого ущерба здоровью, то они создадут благоприятную среду для выращивания различных видов устойчивых к антибиотикам микроорганизмов. Устойчивость к антибиотику может передаваться от одного вида бактерий к другому, как это имеет место при так называемой устойчивости к антибиотику, обусловленной плазмидами. При этом возможно также, несмотря на все попытки стерилизовать продукты питания, появление устойчивой патогенной микрофлоры, что сужает возможности применения антибиотиков для лечения человека.

Во многих странах для стерилизации пищи и консервирования используют гамма-излучение. Для стерилизации, например, цыпленка требуется доза облучения 300 000 рад. При облучении в продуктах не образуется никаких радионуклидов в обнаруживаемых количествах, и метод можно считать совершенно безопасным. Правда, необходимо учитывать, что при облучении происходит некоторое уменьшение количества витаминов. Кроме того,  $\gamma$ -излучение вызывает образование высокоактивных  $\text{OH}\cdot$ -радикалов, которые реагируют с ферментами и нуклеиновыми кислотами, т.е. обладают мутагенным действием. Поэтому во многих странах применимость этого метода оспаривается.

Вредные вещества могут содержаться и в упаковочном материале. К ним относятся **пластификаторы пластмасс** и незаполимеризованный мономер **винилхлорид** в поливинилхлориде. В организме винилхлорид под действием оксигеназы превращается в хлорэпоксиэтилен, обладающий канцерогенным действием



Упаковочный материал из бумаги и картона, а также импрегнированный картон содержат нитриты и нитраты, если в эти материалы добавлялся  $\text{NaNO}_3$  в качестве наполнителя. Из упаковочного материала соли переходят в пищевые продукты, после чего концентрация нитритов в последних может достигать  $14,5\text{-}19 \text{ млн}^{-1}$ , а концентрация нитратов —  $1,5\text{-}32 \text{ 700 млн}^{-1}$ . В мясных продуктах, содержащих естественные амины и амиды, особенно при жарении и варке возникает опасность образования нитрозаминов.

В упаковочном материале помимо перечисленных могут находиться и другие вредные примеси, например, фунгициды в бумаге и свинец в металлах и глазурованной керамике.

Таким образом, необходимо детально изучить все возможности

проникновения следов различных примесей из упаковочных материалов в продукты питания, чтобы предотвратить загрязнение продуктов веществами, вредное влияние которых раньше недооценивалось.

Исследования продуктов питания на содержание остатков пестицидов, металлов и некоторых других веществ проводятся стандартными методами. Для выяснения степени потребления населением вредных веществ исследуются все продукты питания, но главным образом проводится анализ средней рыночной корзины питания, а также готовые блюда в ресторанах и столовых. Такого рода анализы позволяют определить потребление вредных веществ населением лишь в общих чертах, так как до настоящего времени проблема отбора репрезентативных проб не решена. При исследовании тканей организма человека с целью выявления уровня потребления человеком вредных веществ также существует проблема отбора репрезентативных (представительных) проб — в лучшем случае исследование тканей дает понятие о воздействии вредных веществ на разные группы населения, если хорошо известна предыстория отобранной пробы.

Так как превращение органических веществ в окружающей среде в течение длительного периода времени мало изучено и может быть оценено лишь для немногих веществ, а также существуют многочисленные возможности непреднамеренного включения их в цепи питания, очевидна необходимость дополнительных усилий для удаления загрязняющих веществ. Мероприятия по снижению количества используемых в сельском хозяйстве пестицидов возможны на основе комплексной системы защиты растений и выведения сортов, устойчивых к вредителям.

### ***Раздел 3. Органические соединения в организме человека и окружающей среде***

#### ***Метан как глобальный загрязнитель. Природный газ – топливо и сырье***

Метан на нашей планете образуется в результате высокотемпературного химического синтеза в земной коре и деятельности метанообразующих бактерий. Широко известен "болотный газ", состоящий почти исключительно из метана. Он является продуктом медленного разложения различных органических остатков при недостатке кислорода. Из трещин земли во многих местах Земного шара происходит выделение горючего "рудничного" газа.

Содержание метана в атмосфере составляет приблизительно 5109т. Он расходуется в многочисленных фотохимических процессах, также

происходит утечка метана в стратосферу и далее в космическое пространство. Продолжительность существования одной молекулы метана в атмосфере в среднем составляет 5 лет. Следовательно, чтобы количество его в атмосфере поддерживалось постоянным, ежегодно в нее должно поступать  $\sim 10^9$  т метана. В нижних слоях атмосферы концентрация метана составляет в среднем  $8 \cdot 10^{-5}$  % по массе ( $1.5 \cdot 10^{-4}$  % по объему).

Довольно долго считалось, что это содержание существенно не меняется, и метан не рассматривался как загрязнитель атмосферы. В настоящее время установлено, что концентрация метана в атмосфере возрастает еще быстрее, чем содержание углекислого газа. За последние 200 лет содержание  $\text{CH}_4$  в атмосфере увеличилось с 650 до 1700 млрд<sup>-1</sup>. Существует мнение, что метан, как и диоксид углерода, создает парниковый эффект, а значит, может повлиять на климат планеты.

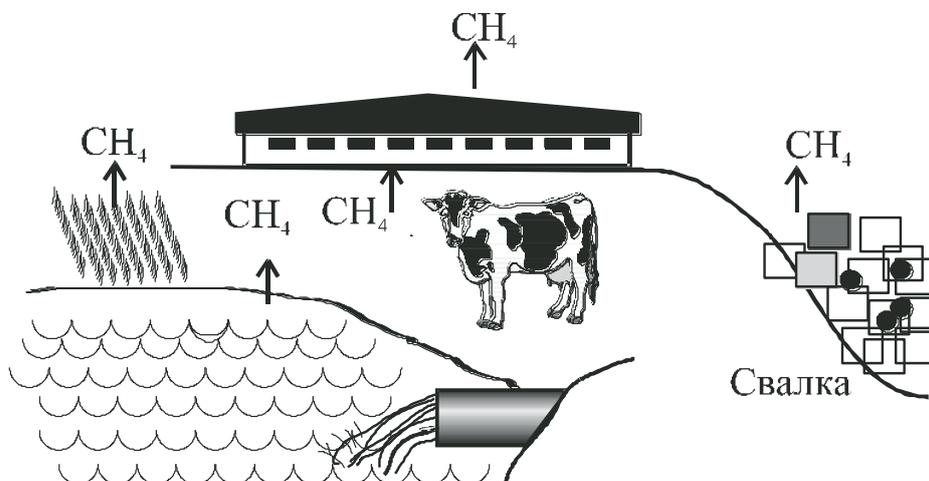
Анализ изотопного состава атмосферного метана показал, что основными производителями его являются бактерии, т.е. атмосферный метан в основном имеет биогенное происхождение. Усиление выработки метана бактериями, прежде всего, происходит вследствие хозяйственной деятельности человечества. Как было показано выше, загрязнение водоемов органическими и минеральными веществами вызывает бурное развитие сине-зеленых водорослей, которые после гибели разлагаются, поглощая кислород, растворенный в воде. При этом усиливаются процессы анаэробного разложения органических веществ, и водоемы становятся природными биореакторами, производящими метан.

Наибольший вклад в загрязнение атмосферы метаном вносит сельскохозяйственная деятельность. Например, источниками метанового загрязнения являются рисовые поля, заливаемые водой, в которой содержатся органические соединения, и сильно увлажненные почвы. Анаэробная ферментация клетчатки и других сложных органических соединений в пищеварительном тракте некоторых животных также сопровождается образованием метана, который далее попадает в атмосферу. В частности, одна корова производит в сутки до 500 л  $\text{CH}_4$ . Из общего количества метана на Земле, образующегося за год, 100—200 млн т (около 20%) имеют такое происхождение. Выделение метана имеет место также в процессе анаэробного разложения (гниения) мусора на свалках.

Учитывая все опасности, связанные с "парниковым эффектом" и возможными изменениями климата, человечеству необходимо как можно скорее оценить свой "вклад" в метановое загрязнение атмосферы и разработать меры борьбы с ним.

Другие газообразные, жидкие и твердые углеводороды широко

распространены в природе, однако в большинстве случаев встречаются не в виде чистых соединений, а различных, иногда очень сложных смесей. Такими смесями являются природные газы, нефть, горные воски.



*Рис. 3.1. Источники загрязнения атмосферы метаном, связанные с сельскохозяйственной деятельностью*

Природные горючие газы содержатся в виде крупных скоплений в газовых, газоконденсатных и нефтегазовых месторождениях. В недрах Земли природный газ содержится между частицами или в порах твердых пород, а не в виде скоплений в подземных полостях. Его мировые начальные геологические ресурсы оцениваются в 150—210 трлн м<sup>3</sup>.

Основные запасы природного газа России содержатся на территории севера Тюменской области. Здесь расположено знаменитое Уренгойское газоконденсатное месторождение, газ которого используется на предприятиях России и поступает за рубеж.

Природные газы встречаются не только как самостоятельные месторождения, но и сопутствуют нефтяным. Утилизация попутного нефтяного газа — важное и экономически выгодное дело. Известно, что с каждой тонной добытой нефти выделяется около 50 м<sup>3</sup> газа, который в недавние времена сжигали в факелах, причиняя двойной ущерб — теряли ценное сырье и загрязняли атмосферу. Первым предприятием, на котором стали использовать попутный нефтяной газ, стала Сургутская ГРЭС. Использование попутного нефтяного газа является не только экономической, но и экологической необходимостью.

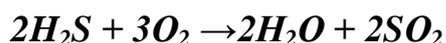
Значительные запасы горючих газов, в частности метана, сосредоточены также и в угольных месторождениях. Существует предположение, что запасов метана в угольных месторождениях больше, чем в природном газе.

Несмотря на все меры предосторожности, ежегодно от подземных взрывов в шахтах, виновником которых является метан, гибнут люди. Этот метан можно собирать (каптировать) и использовать с пользой для людей. В настоящее время это делается совершенно в недостаточном количестве. Дегазационные установки работают приблизительно на 218 шахтах и каптируют только около 20% метана.

Разработаны проекты, предусматривающие использование каптированного газа на ТЭЦ, для снабжения энергией шахт и рабочих поселков. Затраты на строительство таких установок окупаются в течение 1,5-2 лет.

Метан является основным компонентом природного газа. В зависимости от месторождения его содержание варьируется от 75 до 99%. Обычно в природном газе содержатся гомологи метана — этан, пропан, бутан, изобутан, следовые количества более тяжелых легкокипящих углеводородов. Содержание сероводорода или его органических производных в природном газе может достигать 5—25 % (Астраханское месторождение — 24 %). Перед транспортировкой природного газа по трубопроводам его подвергают предварительной обработке — осушке от водяных паров и очистке от серосодержащих веществ.

Необходимость очистки от соединений серы обуславливается не только технологическими требованиями, поскольку в присутствии сероводорода и меркаптанов резко усиливается коррозия металлов, но и экологическими причинами. Установлено, что при сжигании природного газа, содержащего соединения серы, образуется оксид серы (IV), который, как было упомянуто выше, является глобальным загрязнителем:



Очистка природного газа от серосодержащих соединений достигается путем абсорбции кислых газов сильными основаниями, например, водными растворами щелочей, аммиака, этаноламина и др. При этом технологические схемы в большинстве случаев включают непрерывную циркуляцию между поглотительной установкой и аппаратом, в котором происходит десорбция примесей и регенерация абсорбента.



Так, промывание природного газа раствором моноэтаноламина позволяет снизить концентрацию сернистого газа с 5—50 г/м<sup>3</sup> до 0,02 г/м<sup>3</sup>. Органические соединения серы — меркаптаны, поглощаются твер-

дыми адсорбентами, например, цеолитами.

Из соединений серы, входящих в состав природного газа, можно получать и серу, и серную кислоту, и диоксид серы. Очевидно, что комплексная переработка природного газа имеет существенное значение, поскольку не только предупреждает попадание вредных веществ в атмосферу, но и позволяет получать дополнительные полезные продукты. Например, на Оренбургском газохимическом комплексе перерабатывают природный газ с содержанием сероводорода до 4 %. Из 50 млрд м<sup>3</sup> газа на этом предприятии ежегодно выделяют около 1 млн т высококачественной элементарной серы, 400 тыс т пропана и бутана — ценного топлива и химического сырья, дополнительно получают гелий и этан.

В последнее время уделяется особое внимание рациональному использованию спутника газовых месторождений — газового конденсата, представляющего собой жидкость, в состав которой входят взаиморастворенные газообразные (этан, пропан, бутан) и легкокипящие жидкие углеводороды. Содержание газового конденсата в Уренгойском месторождении характеризуется отношением 100 г конденсата на 1 м<sup>3</sup> газа. Конденсат рационально использовать как ценное химическое сырье. Например, 1 т конденсата Уренгойского месторождения заменяет 2 т нефти.

Основное свойство алканов, на котором базируется их практическое применение, — горючесть. Оно характерно для всех алканов: и газообразных, и жидких алканов нефти, и твердых восков. При поджигании (температура 600°C) алканы вступают во взаимодействие с кислородом, полностью окисляясь при этом до CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O и выделяя большое количество теплоты.

Например, для метана тепловой эффект составляет 891 кДж/моль, для пропана — 2223 кДж/моль. При сжигании выделяется так много теплоты, что алканы уже более 100 лет служат основным источником энергии.

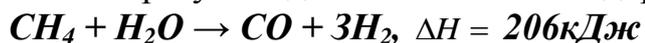
Природный газ обладает высокой теплотворной способностью, транспортируется и, кроме того, является экологически более чистым топливом по сравнению с углем и нефтью. При горении газа не образуется золы и сажи, от соединений серы его очищают перед транспортировкой. Однако образование вредных для окружающей среды веществ наблюдается и при сжигании природного газа. Это — оксиды азота. При высоких температурах в пламени и прилегающем к нему пространстве происходит цепная реакция атмосферного азота с кислородом. Количество образующихся оксидов азота тем больше, чем выше температура в топках. Поэтому в выбросах ТЭЦ, работающих на газе, всегда присутствуют оксиды азота. Окисление азота воздуха может

быть значительно сокращено путем регулирования процесса горения, сводящего к минимуму наличие в пламени зон с температурой выше 1600°C.

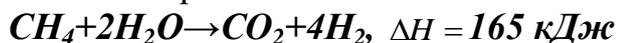
Однако сжигание алканов, входящих в состав природного газа, не лучший способ их применения, так как они могут служить источником ряда ценных веществ. Тем более это следует иметь в виду, поскольку запасы алканов в природе не безграничны. Так, природного газа, на основании доказанных запасов, при современных темпах потребления может хватить на срок немногим более 50 лет, нефти — на 30—40 лет. В связи с этим уже сегодня начинает увеличиваться доля использования добываемых алканов нефти и газа в качестве сырья в различных отраслях промышленности. Каковы же основные области использования алканов в промышленности сегодня?

Основной компонент природного газа — метан — является промышленным сырьем для получения водорода и синтез-газа. Паровую конверсию метана проводят при высокой температуре (350—800 °C) и в присутствии катализатора.

Несмотря на смещение равновесия в сторону обратной реакции процесс ведут при повышенном давлении, так как это не только способствует увеличению скорости конверсии, но и позволяет уменьшить объем используемой аппаратуры. Полученную смесь оксида углерода и водорода называют синтез-газом. Эта смесь используется в качестве сырья для получения многих органических продуктов, например, метанола, высших спиртов, альдегидов (оксосинтез), углеводородов. Для получения водорода необходимо из образовавшейся смеси удалить CO, что достигается его каталитическим окислением водой, при этом также образуется дополнительный водород.



Суммарное уравнение конверсии метана:



Паровой каталитической конверсией метана получают более 75 % всего используемого в промышленности водорода. Этот процесс является составной частью синтеза аммиака, который в свою очередь служит сырьем для получения азотных удобрений, красителей, азотной кислоты и т.д.

Водород из метана и других алканов можно получать и другим путем — высокотемпературным пиролизом.



Получаемая наряду с водородом сажа используется в полиграфической, шинной, лакокрасочной и других отраслях промышленности.

Получение ацетилен из метана может быть достигнуто при его

пиролизе нагреванием до 1400 °С:

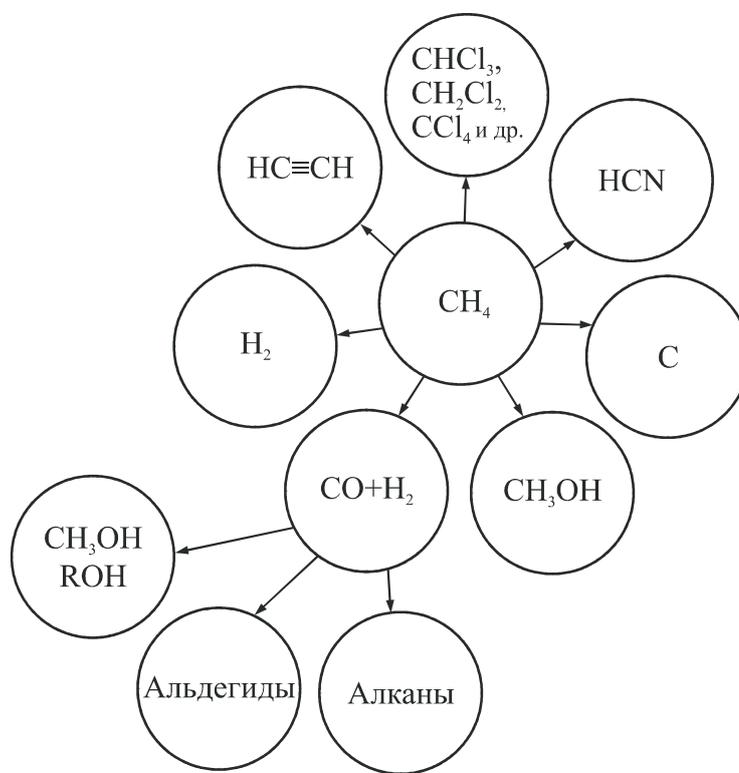
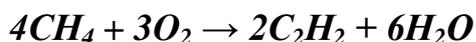
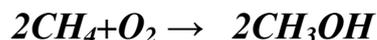


Рис.3.2. Использование метана как сырья для химической промышленности

При окислительном пиролизе метана в присутствии ограниченного количества кислорода высокая температура поддерживается за счет сжигания части метана:



Выход ацетилена достигает 15 %. Интересен новый путь получения метанола из метана, найденный канадскими химиками:



Регулируя подачу воздуха, они нашли такие условия, когда при горении метана без катализатора не образуются обычные продукты окисления — CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, а происходит прямое превращение части метана в метанол. Выход метанола составляет 8 % от общего продукта реакции.

В настоящее время ведется активный поиск катализаторов, которые позволят заменить более энергоемкие пиролитические процессы

переработки алканов — составных частей природного газа — каталитическими. При этом важное значение будут иметь катализаторы, обеспечивающие направленное, селективное протекание одной реакции, приводящей к целевому продукту, и не влияющие на другие превращения.

Таким образом, роль алканов в современной энергетике и химической промышленности велика. Однако запасы природного газа ограничены. Энергетика будущего связана с нетрадиционными и возобновляемыми источниками — энергией Солнца, ветра, приливов и отливов морских волн, ядерной и термоядерной энергией. Поиск источников углеводородного сырья для химической промышленности может осуществляться в нескольких направлениях: освоение нетрадиционных источников газового сырья — гидратов природного газа, газификация каменного угля, переработка биомассы растений, биоконверсия органических отходов, синтез из углекислого газа и водорода.

### ***3.2. Биологическая конверсия органических отходов***

Наиболее перспективным способом обезвреживания и переработки отходов в настоящее время является **биотехнология**. Созданные природой микроорганизмы методами генетической биологии приспособляются учеными для выполнения новых функций. Метод **биологической переработки (конверсии)** органических отходов особенно актуален для снижения антропогенного воздействия на природную среду в районах расположения крупных животноводческих ферм и птицефабрик, больших пищевых комбинатов, городских свалок, целлюлозно-бумажных предприятий. В процессе откорма одна свинья, прибывая в сутки в весе всего на сотни граммов, производит при этом 5-8 кг навоза. На современных животноводческих комплексах поголовье скота составляет десятки тысяч. Таким образом, можно представить масштабы отходов подобных сельскохозяйственных предприятий. Известно, что одна крупная ферма загрязняет природную среду в том же объеме, что и город с населением в 100 тыс. жителей.

**Биологическая конверсия** — это сложный ферментативный процесс, в котором в анаэробных условиях под действием специальных бактерий происходит разложение органических отходов (рис.3.3,3.4). Целевым продуктом является биогаз, содержащий до 70% метана, с теплотворной способностью 23000 кДж/м<sup>3</sup>.

Химические превращения при биоконверсии являются последовательными процессами, в которых принимают участие несколько групп бактерий. Для упрощения эти группы бактерий

называют кислотообразующими и метанообразующими, хотя каждая из этих групп состоит из нескольких видов бактерий. Осуществление ферментативного разложения органических веществ, входящих в состав отходов, до  $\text{CH}_4$  зависит от установления равновесия между процессами образования и разрушения кислот.

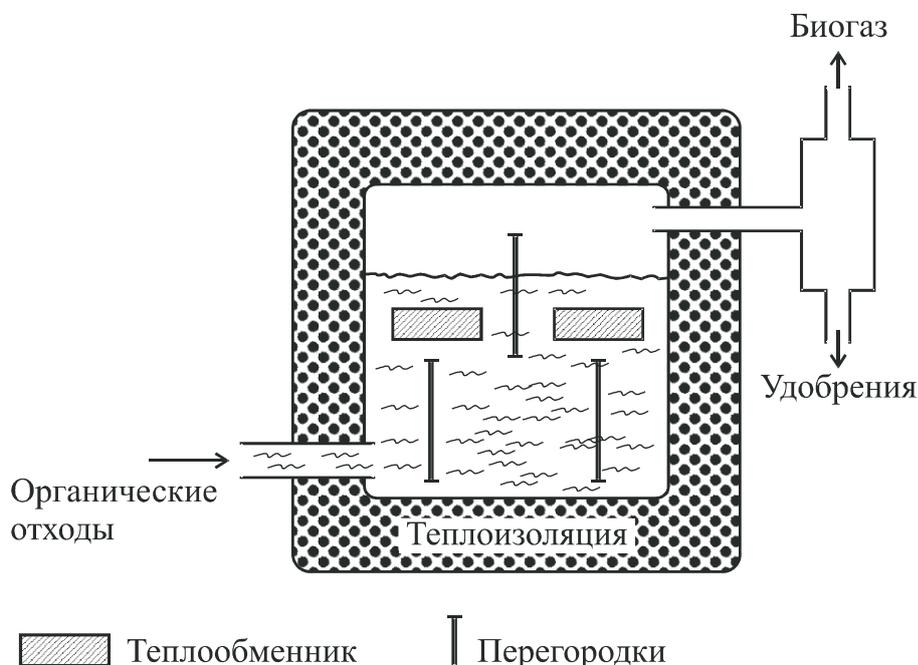
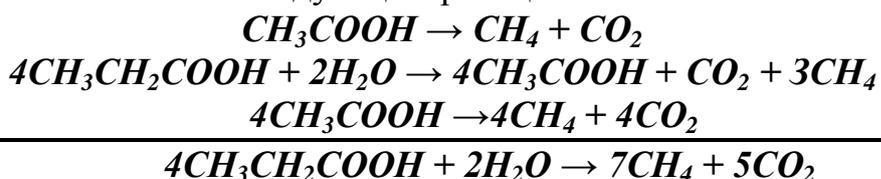


Рис.3.3. Схема биореактора

Основная часть метана получается путем ферментации уксусной и пропионовой кислот по следующим реакциям:



Процесс ферментации, по существу, является окислительно-восстановительным превращением, в котором передача электронов от донора акцептору происходит при участии ферментов. В случае анаэробной ферментации акцептором электронов является органическое соединение, при этом окислитель и восстановитель часто входят в состав одной органической молекулы.

Продолжительность биоконверсии органических отходов в биореакторах составляет не менее 12 суток. Ее конечным продуктом является биогаз, содержащий 60—70 %  $\text{CH}_4$ , остальное —  $\text{CO}_2$ , а также твердый остаток, представляющий собой ценное удобрение,

напоминающее нитрофоску. Одна тонна такого удобрения эквивалентна 3-4 т нитрофоски.

Бактерии метанового брожения могут работать только при температуре 35-60°C, поэтому часть образующегося биогаза расходуется на подогрев биореактора, который называют метатенком (рис.3.3). Остальной биогаз целесообразно использовать для бытовых нужд на месте производства, например, для обогрева ферм, поскольку его транспортировка и очистка потребуют дополнительных затрат. Теплотворная способность биогаза составляет примерно 23000 кДж на 1 м<sup>3</sup>, т.е. при сгорании 1 м<sup>3</sup> такого газа выделяется столько энергии, сколько дает сжигание 0,65 кг каменного угля или 1,2 кг дров. Можно утилизировать и диоксид углерода, содержащийся в биогазе, путем отмывки его от метана водой и последующей подачи в теплицы, где углекислый газ способствует увеличению продуктивности сельскохозяйственных культур.

Эксплуатация биореакторов предполагает соблюдение правил безопасности труда. Ведь биогаз имеет более узкий предел взрываемости, чем природный газ.

Переработка в биореакторах отходов животноводства и бытовых стоков, содержащих ядовитые соединения, личинки паразитов, яйца гельминтов, вредную микрофлору и выделяющих в окружающую среду опасные вещества, исключает их негативное влияние, уменьшает вероятность распространения инфекционных болезней. Отходы становятся сырьем, резко уменьшается загрязнение природной среды. Переработка всех органических отходов биоконверсией позволит обеспечить за счет метана биогаза до 15 % всех энергетических потребностей человечества. В связи с этим биоэнергетика рассматривается как один из нетрадиционных источников энергии. Несколько миллионов таких установок уже действует в ряде стран мира.

Источниками биогаза могут быть не только отходы животноводческих ферм, но и городские свалки (рис.3.5). По своему составу 50 % содержимого мусора — органические соединения: бумага, древесина, резина, пластмассы. Самый распространенный и дешевый способ хранения отбросов — городские свалки. Однако это и самый опасный способ их захоронения. Свалка может стать страшным источником загрязнения почвы и близлежащих водоемов. Токсичные вещества при разложении попадают в почву, водоемы, заражают гнилостным запахом воздух. Однако свалки мусора можно не только обезопасить, но и получать на их основе биогаз. Для этого отвал мусора необходимо специально оборудовать: водогазонепроницаемыми мембранами на основе полиэтилена выстилается дно отвала, устраивается специальная дренажная система и затем выше настилается

геомембрана, обеспечивающая герметичность в течение 100 лет. Осадки, поступающие частично в отвал, способствуют образованию биогаза, который начинает выделяться через 1 год. В этом отвале должна быть смонтирована специальная система труб для сбора образующегося биогаза, при этом материал, из которого изготовлены трубы, должен быть устойчив в агрессивной среде. Подобные контролируемые отвалы мусора, вырабатывающие биогаз, уже работают в ряде стран Западной Европы. По расчетам, такие отвалы будут давать биогаз в течение 20 лет с хорошей производительностью — 250 м<sup>3</sup> в час. Этого газа достаточно для получения электроэнергии для города со 100-тысячным населением.

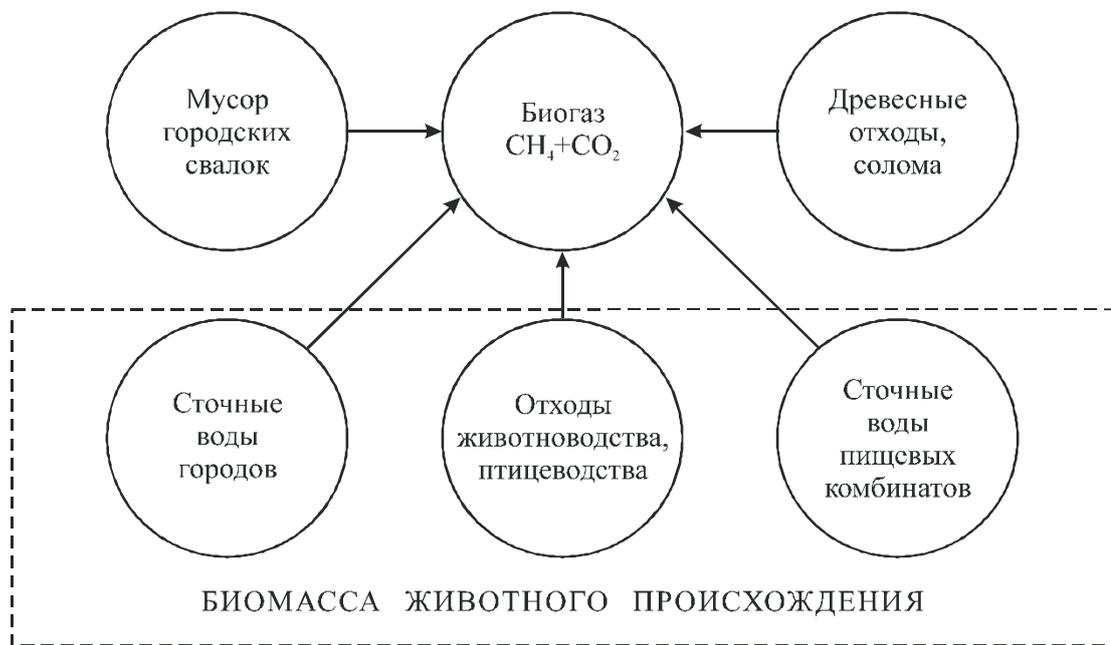


Рис. 3.4. Схема обобщенных реакций биоконверсии органических отходов

В настоящее время в таком городе как Москва накапливается

около 1,5 млн. т отходов в год, и при умелом их использовании эти отходы могут стать дополнительным источником дешевой энергии. Общие ресурсы биогаза московской свалки превышают 30 млрд м<sup>3</sup>.

Следует отметить, что получать биогаз можно не только из отходов, но и из биомассы, выращенной на специально предназначенных для этой цели плантациях. Такие плантации для экономии суши целесообразно располагать на морской поверхности в районе теплых морей, например, Черного или Каспийского, а в качестве источника биомассы использовать быстроразмножающиеся одноклеточные водоросли. Расчеты показывают, что при сбраживании достаточного количества такой биомассы в метатенках можно в будущем обеспечить за счет полученного биогаза все энергетические потребности человечества.



*Рис.3.5. Источники органических отходов для получения биогаза*

Таким образом, энергетическая ценность биогаза и высокая экологическая эффективность биоконверсии органических отходов должны стимулировать в будущем повсеместное внедрение процессов ферментативной обработки органических отходов. Ведь такая обработка позволяет решать одновременно две задачи — охрану природы и обеспечение человечества дополнительной энергией.

### ***3.3 Нефть в хозяйственной деятельности человека и окружающей среде***

Трудно переоценить роль нефти в энергетическом балансе развитых стран. Человечеству она известна с древнейших времен. Невозможно установить, когда именно впервые была обнаружена нефть, но первая промышленная скважина глубиной 23 м была пробурена в 1859 г. в штате Пенсильвания (США). В настоящее время сырьевую базу нефтедобывающей промышленности мира составляет около 30 тыс. известных месторождений. Богатейшими нефтеносными районами мира являются Ближний и Средний Восток. Главная база России по добыче нефти — Западно-Сибирская нефтеносная провинция. Нефтяные месторождения открыты и в других районах — Средней Азии, акватории Каспийского моря, Восточной Сибири и др.

Качественный и количественный состав нефти зависит от месторождения. Так, в бакинской нефти содержится до 90 % нафтеновых углеводородов, в то время как нефть штата Пенсильвания, как и нефть, добываемая в Средней Азии, богата предельными углеводородами.

При добыче нефти из недр значительное количество ее не извлекается, так как выкачать из месторождения всю нефть практически невозможно. В отработанных месторождениях остается в среднем 50—55 % нефти, а в отдельных случаях и до 70 % разведанных запасов. Такое хищническое отношение к природным ресурсам ускоряет истощение их запасов. Чтобы повысить нефтеотдачу месторождений, используют ряд приемов — подачу в нефтяные пласты воды, солевых растворов, растворов поверхностно-активных веществ и дешевых полимеров, водяного пара; вводят в скважину газовые горелки для подогрева и испарения воды с целью повышения пластовых давлений и др. Повышение нефтеотдачи пластов — верный путь обеспечения стабильного высокого уровня добычи нефти без необходимости освоения новых месторождений.

«Нефть — продукт природы редкий, ей должно дать совершенно иное применение, чем для топлива», — писал более 100 лет назад Д.И.Менделеев. Действительно, во времена Менделеева основными продуктами, получаемыми из нефти, были керосин и смазочные материалы. Интересно, что бензин считался в то время бесполезным и даже из-за своей взрывоопасности вредным продуктом и либо терялся из-за несовершенства системы охлаждения при перегонке, либо попросту уничтожался.

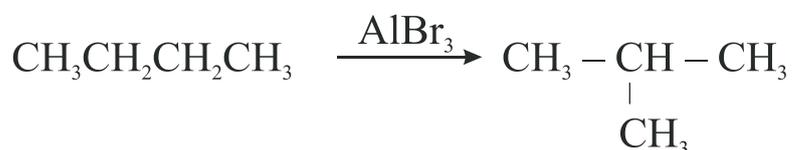
Однако с изобретением двигателя внутреннего сгорания и развитием автомобилестроения потребность в бензине резко возросла.

Но в нефти его содержание не превышает 15 %. К тому же в бензиновых фракциях, получаемых при непосредственной перегонке нефти, зачастую содержатся большие количества неразветвленных алканов. Последние непригодны как горючее для современных двигателей внутреннего сгорания из-за детонации, снижающей их мощность на 13—15 %. Для современных автомобильных двигателей требуется горючее с октановым числом 99-100, что позволяет не только увеличить срок их службы, но и снизить удельный расход топлива на 10—12 %. Применение высокооктановых бензинов исключает необходимость введения антидетонаторов, в качестве которых наиболее широкое применение нашел тетраэтилсвинец  $(C_2H_5)_4Pb$ . Использование так называемых этилированных бензинов, содержащих тетраэтилсвинец, приводит к загрязнению окружающей среды опасными соединениями свинца, о чем говорилось ранее. Кроме того, высокооктановые бензины более полно сгорают при нормальной работе двигателей, что ведет к снижению вредных выбросов в выхлопных газах (угарный газ, углеводороды и др.) Использование высокооктановых бензинов выгодно и экономически, и экологически.

Наиболее высокие октановые числа имеют разветвленные алканы и ароматические углеводороды.

С целью увеличения выхода высокооктановых бензинов на основе нефти разработан ряд технологических процессов, направленных на превращение входящих в состав нефти низкокачественных горючих углеводородов в разветвленные или ароматические соединения. К таким химическим превращениям, осуществляемым на нефтеперерабатывающих заводах, относятся следующие каталитические процессы.

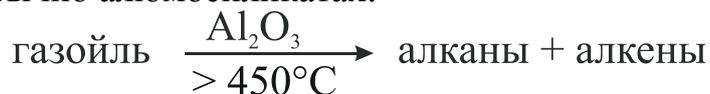
**Каталитическая изомеризация** — превращение под действием катализатора неразветвленных алканов в изомеры с разветвленной цепью. В процессе каталитической изомеризации *n*-бутан превращается в изобутан:



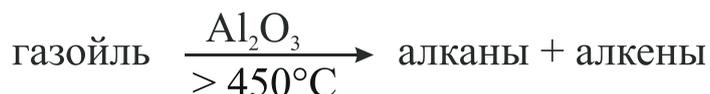
Изомеризации подвергаются также более высокомолекулярные алканы нефти, в результате образуются соединения с более высокими октановыми числами.

**Каталитический крекинг** включает расщепление высококипящих фракций углеводородов нефти, например газойля, до

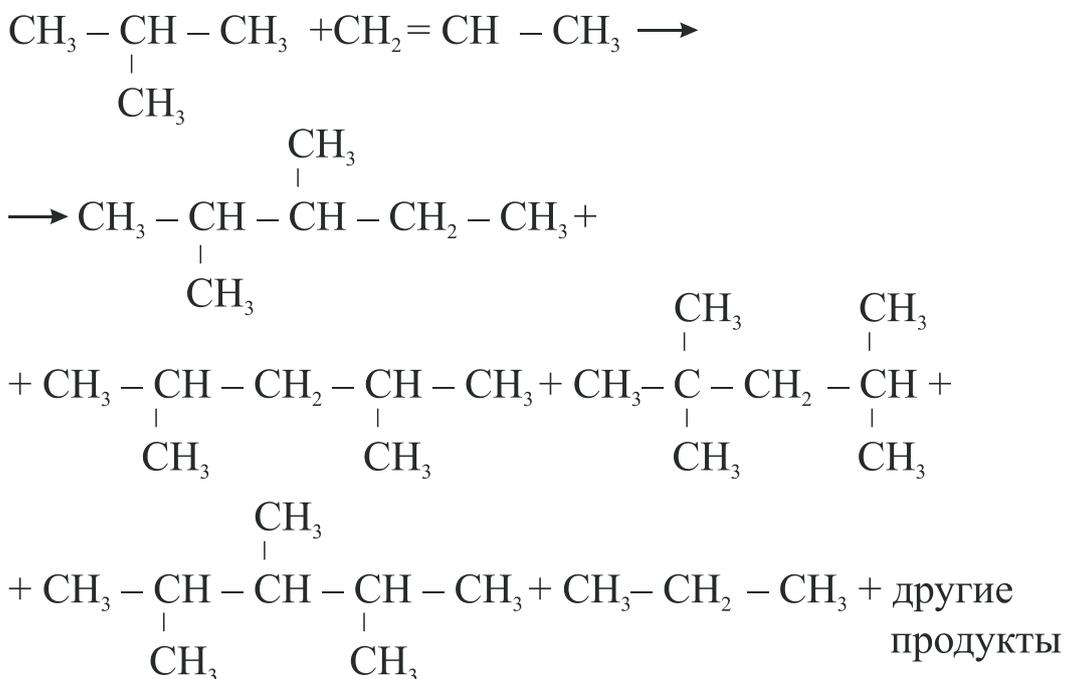
низших алканов и алкенов при температуре выше 450°C на кислотных катализаторах, обычно алюмосиликатах:



Родственным каталитическому крекингу процессом является гидрокрекинг, при котором фракции нефти и водород в присутствии сложного катализатора не только подвергаются крекингу, но и гидрируются.



**Каталитическое алкилирование** — метод получения топлив с высокими октановыми числами из некоторых газообразных низкомолекулярных углеводородов, образующихся при переработке нефти. Этот процесс включает катализируемое кислотами взаимодействие изоалканов с алкенами, например, взаимодействие изобутана с пропиленом или бутиленами. Изоалканы и алкены образуются в других процессах переработки нефти — изомеризации и каталитического крекинга. Образующаяся сложная смесь состоит из разветвленных алканов с высокими октановыми числами и является прекрасным горючим для двигателей внутреннего сгорания:



**Каталитический риформинг** — получение ароматических соединений из циклоалканов и n-алканов путем дегидрирования и дегидроизомеризации:

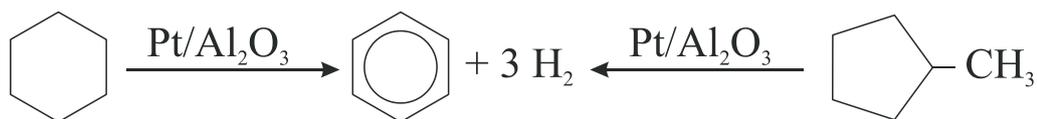
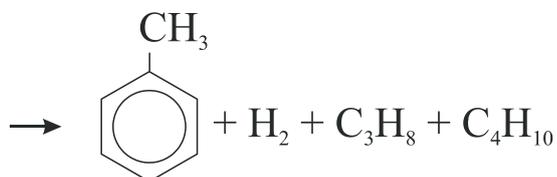


Рис. 3.6. Некоторые химические вещества, получаемые из углеводородов нефти

Увеличение содержания ароматических углеводородов также повышает качество потенциальных топлив.

Очевидно, что использование описанных выше каталитических процессов переработки входящих в состав нефти алканов позволяет значительно расширить ресурсы моторных топлив и обеспечить растущие потребности человечества.

Помимо использования в качестве топлива, нефть служит источником сырья для нефтехимической промышленности, обеспечивая тем самым человечество не только энергией, но и новыми материалами, которые по качеству иногда превосходят традиционные, например полимеры. Некоторые химические соединения, которые получают из углеводородов нефти, представлены на рис.3.6.

Однако для нефтехимической промышленности углеводороды нефти необходимо получать не в виде смеси соединений, а индивидуальных веществ. Это требует дополнительных усилий для выделения чистых соединений или поиска новых селективных катализаторов.

### ***3.4. Нефть как загрязнитель природной среды***

Углеводороды, находящиеся в составе нефти и газа в месторождениях, практически безвредны для окружающей среды. Однако, попадая в атмосферу, почву, воду при использовании их человеком, нефть и нефтепродукты становятся загрязнителями.

Будучи огне- и взрывоопасными веществами, легкокипящие углеводороды при попадании в атмосферу в больших количествах могут от случайного источника огня воспламениться со взрывом, становясь виновниками пожаров и катастроф. Свидетельство тому — потрясшая всех катастрофа на железной дороге в Башкирии летом 1989 г., когда два пассажирских поезда потерпели крушение в результате мощного взрыва нефтепродуктов, которые попали в окружающую среду из-за аварии на нефтепроводе "Нижневартовск—Нефтекамск". Перекачка продукта осуществлялась в режиме 35—38 атм., при этом свойства его таковы, что при вытекании тяжелые фракции остаются жидкими, а легкие при испарении образуют с воздухом смеси, взрывающиеся от малейшей искры.

Опасность представляет не только попадание больших количеств углеводородов в атмосферу. Серьезную угрозу для биосферы представляет и загрязнение нефтью почвы и особенно воды. Нефть и нефтепродукты являются наиболее распространенными загрязнителями воды в промышленно развитых странах. Именно нефть является

глобальным загрязнителем Мирового океана. Ежегодно около 10 млн т ее попадает в океан в результате аварий при перевозке или добыче с плавучих или стационарных буровых, работающих на прибрежном шельфе, стоков с материков, слива вод за борт и т.д. Так в 1984 г. количество нефти, попавшей в море при транспортировке от утечек, кораблекрушений и пожаров, достигло максимального уровня — 912 млн л. Затем это число стало понемногу снижаться вследствие уменьшения перевозок ее из-за снижения спроса и соблюдения большей осторожности.

Так как нефть легче воды, то при попадании в водоем она растекается, при этом 50—75 % ее испаряется с поверхности, а до 5 % (в основном наиболее токсичные ароматические углеводороды) растворяется. Тяжелые фракции нефти с температурой кипения выше 370°C остаются на поверхности и, постепенно уплотняясь, со временем оседают на дно. По наблюдениям со спутников, нефтяная пленка покрывает до 10—15 % поверхности Мирового океана или 36—54 млн км<sup>2</sup>. Эта пленка, будучи достаточно устойчивой, нарушает водо- и газообмен между океаном и атмосферой, угнетает процессы фотосинтеза, изменяет световой и температурный режим у поверхности воды. Интенсивность света под слоем нефти убывает до 90 %, испарение воды уменьшается на 60%. Одна тонна пролитой нефти может загрязнить около 12 км<sup>2</sup> поверхности океана и погубить в нем все живое. Если загрязнение океана будет продолжаться, то это повлияет на биогеохимические циклы кислорода, диоксида углерода и воды.

Многие ароматические соединения, находящиеся в пленке, в морской воде превращаются в ядовитые вещества, обладающие канцерогенными свойствами. Так, под действием некоторых морских растений из ароматических углеводородов нефти образуются конденсированные полициклические соединения ряда бензо(а)пирена (см.рис.2.12), накапливающиеся в морских водорослях и травах.

Все это отрицательно сказывается на биоте океана. Так, с 1978 г. ученые ведут наблюдения за двумя заливами у полуострова Бретань, где потерпел аварию супертанкер, и в море попало огромное количество нефтепродуктов. Оказалось, что уже вскоре после катастрофы у местных популяций рыб начали наблюдаться аномалии в развитии: воспаление покровных тканей, нарушение роста, способности к размножению. В донных осадках этих заливов содержание полициклических ароматических углеводородов было увеличено в 100—200 раз.

Сокращение площадей, покрытых нефтяной пленкой, происходит за счет испарения, эмульгирования, микробиологического и химического окисления. При достаточном содержании кислорода и температуре выше 15°C за период с апреля по август содержание

нефтепродуктов в водах внутреннего моря уменьшается на 80 %. Очевидно, это свидетельствует о больших способностях морей и океанов к самоочищению, но и эти возможности не безграничны.

В недалеком прошлом даже при безаварийной перевозке нефти танкерами тонны нефти выливали в океан во время их отмывки. Дело в том, что после выгрузки на стенках танков остается еще 1,5 % нефти от общего объема груза. Эти остатки смывали подогретой морской водой, которую сливали в океан. В результате таких сливов сброс нефти в океан ежегодно составлял 4 млн т. В настоящее время используют усовершенствованные способы отмывки по замкнутому циклу с помощью плавающих зачистных станций. При этом водонефтяная эмульсия не сбрасывается, а разделяется и вода снова подается на мойку (рис.3.7).

Для отмывки используют подогрев воды, на что расходуют часть извлекаемой нефти. Интенсифицировать процесс мойки удалось благодаря применению поверхностно-активных веществ, намного ускоряющих мойку.

Двадцать зачистных станций, работающих в портах, способны не только утилизировать более 60 000 т нефти в год, но и предотвратить ее сброс в море.

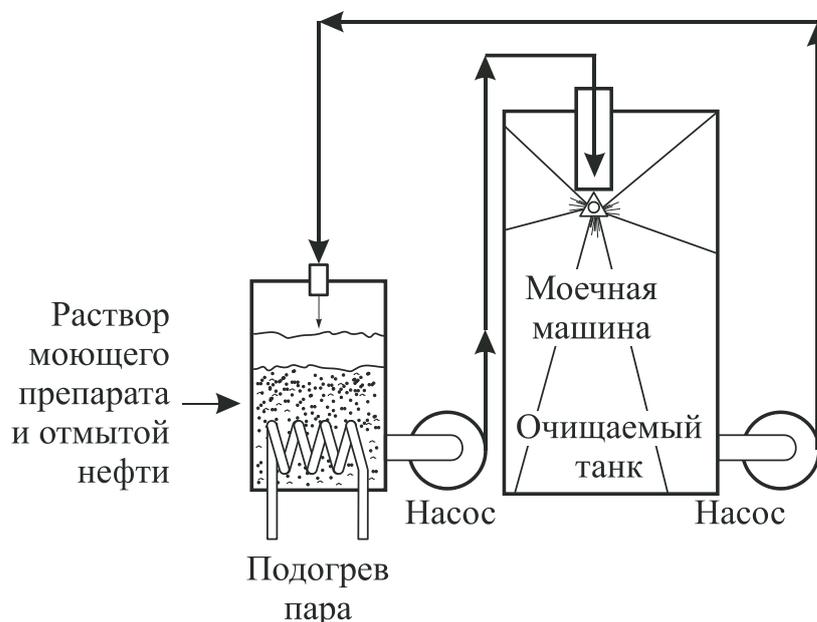


Рис. 3.7. Схема очистки нефтеналивных танков

Для ускорения ликвидации последствий загрязнения Мирового океана нефтью и нефтепродуктами разрабатываются химические методы борьбы с ними. Так, над поверхностью нефтяного пятна разбрызгивается

вещество, например расплавленный парафин, которое при затвердевании захватывает нефть, а затем, твердую массу с поверхности собирают механически. Для этой цели используют также твердые вещества, способные поглощать нефть, например полиуретан. Ускорение биохимического разрушения нефти может быть достигнуто прибавлением специальных веществ — эмульгаторов, способствующих переводу нефтяной пленки в эмульсию.

Еще большую опасность, чем для наземных, нефть и нефтепродукты представляют для подземных вод.

Когда углеводороды нефти попадают в подземную воду, они полностью сохраняют устойчивость и не приходится рассчитывать на их бактериальное разложение или биохимическое окисление, что обусловлено недостатком бактерий и отсутствием кислорода, а также низкой температурой. Для загрязнения воды хватает совершенно незначительных количеств нефти, ведь уже при содержании нефтепродуктов от 0,001 до 1 мг/л вода приобретает специфический запах и привкус. Восстановление первоначального состояния такой воды может происходить в течение длительного времени — даже столетий. А ведь подземные воды представляют собой невозобновляемые ресурсы пресной воды, которые необходимо сохранить для будущих поколений.

Опасными загрязнителями окружающей среды также являются сточные воды нефтеперерабатывающих заводов, содержащие нефтепродукты, фенолы, сернистые соединения и другие химические вещества. Для уменьшения потребления воды и исключения загрязнения водоемов водяное охлаждение на нефтеперерабатывающих заводах заменяют воздушным, все шире внедряются системы оборотного водоснабжения. Замена водяного охлаждения воздушным на 60—70 % сокращает потребление воды для этой цели и почти наполовину уменьшает количество сточных вод. Десятки нефтеперерабатывающих заводов уже не сливают свои отходы в водоемы, ведь объем оборотной воды на предприятиях нефтеперерабатывающей промышленности достиг 98 % общего водопотребления. На нефтепромыслах очищенные от вредных органических веществ, но сильно минерализованные сточные воды закачивают под землю для поддержания пластового давления нефти.

Сокращение использования топлива на основе нефти может быть достигнуто на всех предприятиях, в том числе нефтеперерабатывающих и нефтехимических, за счет утилизации отбросного тепла (тепла дымовых газов, продуктов реакции и т.д.). Коэффициент использования топлива на нефтеперерабатывающих заводах составляет только 30 %. Примеры утилизации вторичного тепла на нефтеперерабатывающих заводах многочисленны: подогрев в воздухонагревателях отходящим

газом трубчатых печей прямой перегонки воздуха, подаваемого затем в эти печи, или воды для получения водяного пара, используемого на заводе и т.д. Только за счет подогрева воздуха до температуры 160—190°C экономится 5—10 % топлива, расходуемого на подогрев сырья, и соответственно сокращаются выбросы продуктов сжигания в атмосферу.

Прогрессивные технологии, внедряемые на нефтеперерабатывающих заводах, обеспечивают более полную переработку сырья и сокращение вредных выбросов. Так, в 1983 г. Московский нефтеперерабатывающий завод эффективно использовал 99 % поступившей нефти при полном прекращении сброса сточных вод в Москва-реку, 96 % воды обращалось на заводе повторно.

Таким образом, существуют, очевидно, реальные возможности создания нефтеперерабатывающих комплексов, оказывающих минимальное негативное воздействие на окружающую среду и представляющих, по существу, безотходные предприятия.

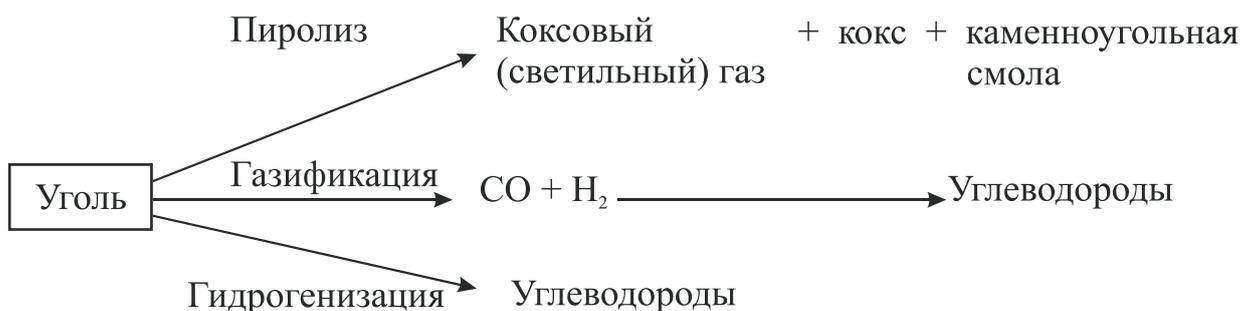
### ***3. 5. Источники углеводородного сырья в будущем***

Прогнозируя запасы природного газа, обычно в расчет не принимаются залежи газовых гидратов, которые являются нетрадиционным источником газового сырья. Газовые гидраты представляют собой клатратные соединения, образованные включением молекул, которые называют "гостями" в полости кристаллического каркаса, образованного молекулами другого вещества — "хозяина". В газовых гидратах молекулами-«гостями» являются углеводороды, а «хозяевами» — молекулы воды. По своему внешнему виду газовые гидраты напоминают снег, однако они могут существовать и при положительной температуре при высоком давлении. Содержание алканов в газовых гидратах может быть достаточно велико. В единице объема гидрата метана количество молекул  $\text{CH}_4$  приближается к его содержанию в сжиженном метане. Гидраты метана достаточно неустойчивы: они могут существовать при температуре  $-10^\circ\text{C}$  или при высоком давлении. Такие условия для существования газовых гидратов реализуются на дне Мирового океана, в подземных пластах. По самым скромным оценкам залежи газовых гидратов превышают запасы нефти, газа и угля вместе взятых во всех известных в настоящее время месторождениях мира. В то же время, чтобы сделать метан газовых гидратов доступным для практического использования, необходимо не только найти такие доступные месторождения, но и разработать эффективные и рентабельные пути их эксплуатации.

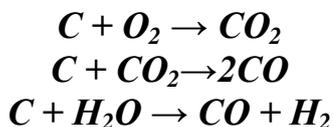
Известно, что запасы угля на Земле в 10 раз больше нефти. При истощении запасов нефти из угля могут быть получены газообразные и

жидкие углеводороды путем пиролиза угля, или газификации с последующей конверсией синтез-газа, или прямым сжижением методом гидрогенизации.

Нагревание угля без доступа воздуха до 700—1000 °С — пиролиз — издавна использовалось не только для получения кокса, но и коксового газа, который впервые был применен для освещения в 1798 г. в Англии и использовался для этой цели более 100 лет. Из 1 т угля при пиролизе получают примерно 300—350 м<sup>3</sup> коксового газа, содержащего 55—60 % водорода, 20—30 % метана, 5—7 % оксида углерода и небольшие количества других углеводородов, углекислого газа, азота и кислорода. При коксовании получают также около 30 кг каменноугольной смолы на 1 т угля, содержащей целый ряд ароматических углеводородов и их производных: нафталин, антрацен, фенантрен, фенол и др. Однако общий выход углеводородов при пиролизе слишком мал, чтобы использовать этот способ трансформации угля в углеводородное сырье.



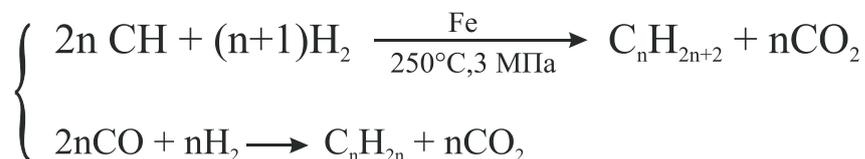
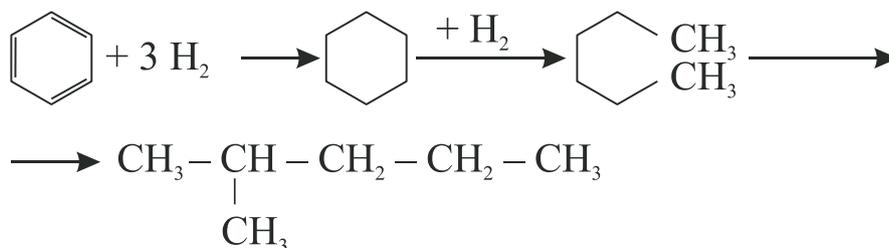
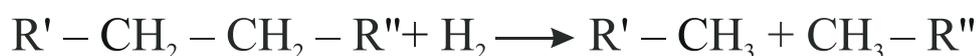
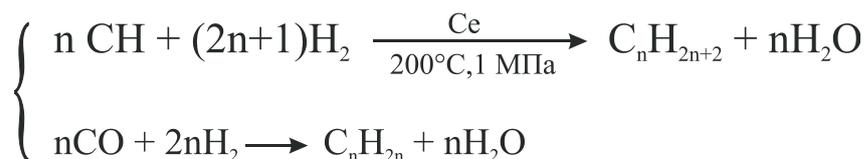
Процесс газификации угля, известный также уже более 100 лет, основан на превращении его в горючие газы путем окисления парами воды, воздухом, кислородом или диоксидом углерода при температуре 800—1400 °С. При этом в газ переходит до 70—80 % потенциальной теплоты твердого топлива, а в зольном остатке практически не остается органических соединений:



В настоящее время усилия ученых и инженеров направлены на создание крупнотоннажных экономически выгодных и экологически безопасных установок газификации, позволяющих перерабатывать любые сорта угля. Один из прогрессивных вариантов газификации — подземная газификация угля, предложенная еще Д. И. Менделеевым. Со временем, когда природный газ станет менее доступным, получение синтез-газа на основе угля может стать экономически оправданным.

Полученный на базе угля синтез-газ в присутствии катализатора

может быть превращен в смесь насыщенных и олефиновых углеводородов (алкенов), которые можно использовать как моторные топлива (синтез Фишера—Тропша). На первой ступени синтеза обычно получают углеводороды нормального строения с невысокими октановыми числами (выход бензина 25 %). На второй ступени получается бензин с выходом до 55 %, состоящий преимущественно из алкенов разветвленного строения.



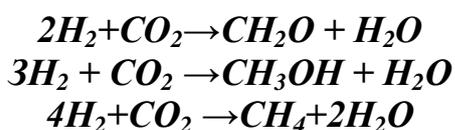
Из-за низкой производительности известных катализаторов и невысоких октановых чисел получаемой бензиновой фракции этот процесс пока еще экономически невыгоден для получения синтетических жидких топлив, которые целесообразнее получать из нефти.

Использование кремнийсодержащих цеолитовых катализаторов позволяет направить процесс в сторону синтеза преимущественно  $\text{C}_5 - \text{C}_{10}$  углеводородов с температурой кипения выше  $200^\circ\text{C}$ . На основе такого процесса в Новой Зеландии работает завод мощностью 570 тыс. т бензина в год.

Прямая гидрогенизация угля, осуществляемая при высоких температурах ( $400 - 500^\circ\text{C}$ ) в атмосфере водорода, сопровождается его деструкцией с последующей гидрогенизацией. Бурый уголь содержит 4—6 % водорода, при гидрогенизации угля его содержание повышается. На производство 1 т бензина расходуется 1,4 т угля и  $1500 \text{ м}^3$  водорода.

Огромные потенциальные ресурсы углеродсодержащего сырья содержатся в бытовых отходах, твердых и жидких отходах деревообрабатывающей и химической промышленности, сельскохозяйственной и других отраслей, о чем рассказывалось выше.

Однако если указанных источников углеводородного сырья не хватит для нужд будущего человечества, то ему придется воспользоваться углеродсодержащим соединением, количество которого практически неисчерпаемо — диоксидом углерода. В будущем, когда водородная энергетика обеспечит химическую промышленность достаточным количеством водорода, диоксид углерода может стать источником сырья крупнотоннажных химических производств, в том числе углеводородов.



Таким образом, несмотря на истощение запасов ископаемого углеводородного сырья, имеются все основания считать, что, используя запасы угля, газовых гидратов, а также, развивая водородную энергетику, человечество способно обеспечить себя в будущем углеводородным сырьем.

### **3.6. Высокомолекулярные соединения**

Человеческое общество по мере своего развития входит во все большую зависимость от сырьевых ресурсов окружающей природной среды. Масштабы потребления некоторых веществ минерального происхождения уже в недалеком будущем могут превысить естественные возможности природы. Кроме того, с развитием новых отраслей промышленности все чаще возникает потребность в материалах с таким комплексом свойств, сочетания которых невозможно достигнуть на базе известных веществ. Природные и получаемые при их переработке материалы все меньше удовлетворяют запросы новой техники.

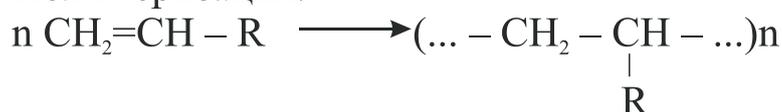
Совершенно новые перспективы в плане создания материалов с заданными свойствами открывает химия полимеров. В настоящее время трудно найти область, где бы не применялись полимеры. Из высокомолекулярных соединений получены материалы с малой плотностью, высокой прочностью, устойчивостью к агрессивным средам, простотой переработки в изделия.

Существует три основных способа получения синтетических высокомолекулярных веществ— **полимеризация, полиприсоединение,**

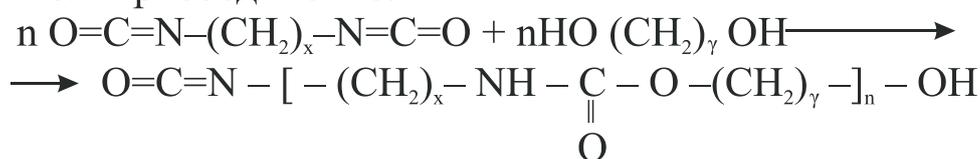
### поликонденсация.

Основную массу используемых полимеров (около 2/3) составляют полученные более полувека назад полиэтилен, полипропилен, полистирол. Области использования этих полимеров весьма разнообразны — машиностроение, электротехника, транспорт, медицина, строительство, текстильная промышленность, товары бытового назначения и пр. По прогнозам полиолефины и в будущем будут играть решающую роль. Этим материалам отдается предпочтение в связи с их дешевизной и легкостью переработки. Они превращаются в готовые изделия при повышенной температуре, когда при размягчении их можно перерабатывать методом литья, прессования или формовки, а при охлаждении они обратно твердеют. Такие пластмассы называют **термопластичными**. Достоинством термопластичных пластмасс является то, что они после употребления могут быть подвергнуты повторной переработке.

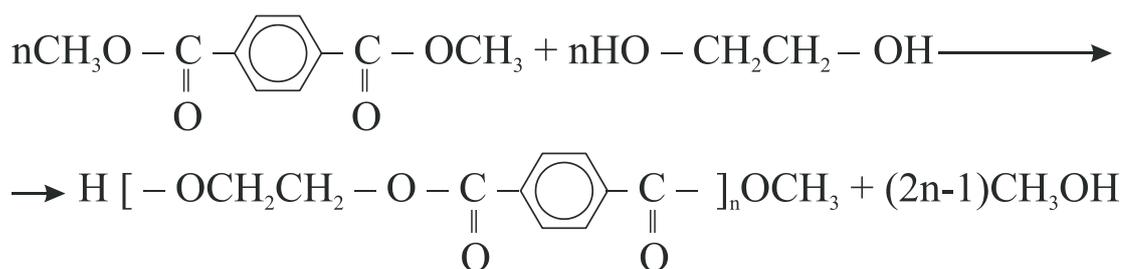
Полимеризация:



Полиприсоединение:



Поликонденсация:



**Термореактивные** полимеры в отличие от термопластичных при нагревании утрачивают пластичность, становятся неплавкими и нерастворимыми, так как вследствие химического взаимодействия между макромолекулами образуется полимерный каркас, полимер приобретает пространственную структуру. Такие полимеры не могут быть повторно переработаны, но они имеют свои достоинства — повышенную твердость, износостойкость, термическую устойчивость.

Легкая перерабатываемость и широкий спектр использования обусловили в последние годы расширение производства термопластов: в 2000 г. их доля в мировом производстве составила 80 %.

Создание новых полимерных материалов с улучшенными и принципиально новыми свойствами продолжается. Если полвека назад в промышленности использовалось несколько десятков различных полимерных материалов, то теперь только в США их выпускается более 300 видов. Очень перспективными являются материалы, созданные на основе полимерных смесей и сплавов, сложных композиционных материалов, в основе которых лежит полимерная матрица. По мнению ученых, масштабы открывающихся при этом перспектив сравнимы с переходом металлургии от индивидуальных металлов к сплавам целевого назначения. Уже сейчас на основе синтетических волокнистых материалов созданы новые высокопрочные материалы — композиты. Жесткость и высокая удельная прочность предопределили области использования этих материалов — строительство, авиационная техника и т.д.

Новые полимерные материалы позволяют экономить энергоресурсы не только в воздухе, но и на земле. Теперь принято судить о качестве автомобиля при прочих равных условиях — надежности, экономичности, комфортабельности — по общей массе используемых в нем полимерных материалов. В отечественном автомобилестроении этот средний показатель не превышает 50 кг на автомобиль, а например, для моделей ВАЗ-2108 — 76 кг. В мировом автомобилестроении средняя "пластмассоемкость" автомобиля составляет 75 кг, а в некоторых моделях доходит до 120 кг. А ведь применение 1 т пластмасс позволяет экономить 5—6 т металла, высвобождает до 25 м<sup>3</sup> деловой древесины.

Замена традиционных материалов новыми не должна восприниматься как подделка чего-то искусственного "под натуральное", хорошее, но имеющееся в недостаточном количестве. Напротив, новые материалы зачастую оказываются лучше старых, надежнее, долговечнее. Например, стальная труба может выйти из строя через 3—5 лет, а в особо жестких условиях эксплуатации — 1,5—2 года, в то время пластмассовые трубы служат 20—30 лет. На смену природному созданы разнообразные синтетические каучуки, обладающие совершенно уникальными свойствами. Так, силиконовый каучук, будучи физиологически совершенно безвредным, сохраняет свои свойства в широком интервале температур от -55°C до 180°C. Расширилась и область применения каучуков: от традиционных резинотехнических изделий — до искусственного сердца. Из полиэфирных волокон с включенным в них титаном созданы ткани, способные

выдерживать температуру 1200 °С. Очевидно, что из известных натуральных волокон создать такую ткань совершенно невозможно.

Развитие химии полимеров обеспечило снижение расхода древесины на нужды мебельной промышленности и строительства. Создание композиционных материалов на основе полимеров и древесины позволило использовать не только малоценные породы, но и отходы древесины вплоть до опилок.

Таким образом, сегодня в нашем распоряжении имеется широкая палитра полимеров, которые продолжают завоевывать мир. Однако при использовании полимерных материалов следует учитывать несколько весьма важных обстоятельств. По своему качественному составу большинство полимеров относятся к органическим соединениям, содержащим значительное количество углерода и водорода, поэтому они горючи. Термическое разложение при горении полимеров часто сопровождается выделением большого количества токсичных газообразных соединений, таких, как **СО**, **HCN**, **CH<sub>2</sub>O**, **HCl** и др. Именно этим обусловлены тяжелые последствия при пожарах на судах, в общественных зданиях и производственных помещениях, где используется значительное количество полимеров в качестве конструкционных и облицовочных материалов. Выделение этих же газов происходит и при сжигании полимерных материалов на свалках, поэтому находиться вблизи таких мест небезопасно для здоровья. По неопытности некоторые люди могут подбросить в костер ненужные изделия из полимеров. Такой костер также становится источником ядовитых газов. Так, при горении поливинилхлорида или других хлорсодержащих высокомолекулярных веществ кроме HCl выделяются **диоксины** — соединения, известные своей канцерогенностью. Ученые установили, что час пребывания у подобных костров по ущербу для организма равнозначно пятичасовому пребыванию на городской автомагистрали.

Предпринимаются усилия по снижению горючести полимерных материалов, используемых в ряде отраслей, — строительстве, электротехнике и др. Один из путей — прибавление к полимерам специальных веществ — антипиренов. Так, снижение горючести полиэтилена достигается прибавлением декабромдифенилоксида и оксида сурьмы **Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. Для этой же цели используют гидроксид алюминия, соединения бора, некоторые эфиры фосфорных кислот и др. Полимерные материалы с антипиренами находят все более широкое применение.

Важной экологической проблемой, связанной с внедрением полимерных материалов, является скопление твердых отходов, среди которых значительную часть составляют изделия из пластмасс,

обладающих чрезвычайно высокой устойчивостью. В нашей стране, например, количество полимерных отходов сопоставимо с ежегодным объемом выпуска пластмасс. Только ничтожная часть этих синтетических и природных полимеров, аккумулирующих большое количество затраченной на их изготовление энергии, поступает на переработку. Остальное сжигают, закапывают, бросают. А ведь ликвидация этих отходов сжиганием, как следует из вышесказанного, небезопасна для окружающей среды, да и не всегда возможна.

Среди полимеров есть и такие вещества, для которых в природе нет микроорганизмов, способных разрушать их. Результатом этого является накопление неразлагаемых веществ, некоторые из них со временем могут давать токсичные продукты или неразлагающиеся мутагенные вещества. Часть таких отходов сбрасывают в Мировой океан. Так, по данным Американского Бюро технологической оценки, в океан ежегодно сбрасывается 233 млн штук пластиковых емкостей и около 26 тыс. т упаковочных материалов. Последствия этого — запутавшиеся в пластиковых сетях тюлени, задохнувшиеся в обрывках упаковки черепахи. Около миллиона морских птиц и сотни тысяч тюленей и китообразных погибают ежегодно подобным образом. В масштабах планеты «пластиковая чума» представляет более серьезную опасность для морских животных и птиц, чем загрязнение моря нефтью или химическими веществами. Осознание этого явилось причиной заключения Международного соглашения, запрещающего сброс пластмассового мусора с кораблей. Это соглашение вступило в силу в начале 1989 г.

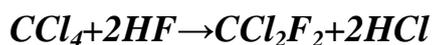
С отходами полимерных материалов природа зачастую не может справиться, и химия может придти ей на помощь. Так, например, создаются полимерные материалы со специальными добавками. Отслужив свой век, эти материалы легко разрушаются под действием света, тепла или специальных бактерий. По сообщениям печати известно, что канадская фирма "Экопластик" приступила к изготовлению упаковочного материала, который через два месяца под действием солнечных лучей разлагается. Однако пока еще стоимость производства такого материала на 5—10 % выше обычного и не все готовы идти на затраты, с которыми связан переход к новым технологиям и материалам. Но экологическое производство со временем, несомненно, должно стать и экономически выгодным.

### ***3.7. Фреоны и галоны в атмосфере планеты***

В своей хозяйственной деятельности человечество использует насыщенные газообразные или жидкие фторуглероды или

полифторуглеводороды, часто содержащие атомы хлора (**фреоны**) и брома (**галоны**). Наиболее распространенные фреоны и галоны:  $\text{CFCl}$  — фреон 11,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$  — фреон 12,  $\text{CHClF}_2$  — фреон 22,  $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$  — фреон 113,  $\text{CF}_2\text{ClBr}$  — галон 1211,  $\text{CF}_3\text{Br}$  — галон 1301. Все эти вещества в природе естественным путем не образуются (исключение составляет фреон 11, небольшие количества которого обнаружены в газовых выбросах вулканов на Курильских островах) и, следовательно, появление их в атмосфере обусловлено антропогенным вкладом. Фреоны характеризуются уникальным набором свойств, которые обеспечили им широкое использование в промышленности. Эти вещества имеют низкие температуры кипения, не ядовиты, не горючи, взрывобезопасны, химически инертны. Они не действуют на широко используемые конструкционные материалы, а в малых дозах безвредны для людей. Однако при высоких концентрациях некоторые фреоны обладают наркотическим (фреон 12), а иногда удушающим действием (фреон 142, фреон 22).

Интенсивное применение фреонов началось в 50-е годы XX века. Их получают реакцией хлорированных углеводородов с  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{HF}$  или  $\text{KF}$ :



Фреоны являются распространенными хладагентами в холодильниках и кондиционерах, используются как носители активных химикатов (пропелленты) в аэрозольных баллончиках, получивших широкое распространение в быту. В такой удобной для дозировки упаковке выпускают множество продуктов — лекарства, краски, косметические средства, моющие препараты, инсектициды и др. При получении пенопластов фреоны применяют для формирования полостей и пузырьков. Ряд фреонов используют как компоненты огнетушащих составов в системах автоматического пожаротушения, например фреон 13В1. Некоторые фреоны являются незаменимыми растворителями, например трихлортрифторэтан  $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{F}_3$ .

Однако эти, казалось бы безвредные, соединения могут представлять серьезную угрозу для биосферы в целом. Установлено, что фреоны, будучи химически инертными соединениями, при попадании в тропосферу не разрушаются в ней. Например, время удаления фреонов из океана, обусловленное гидролизом или микробиологическим разрушением после перехода поверхности газ-жидкость, составляет для фреона 11 — 70 лет, фреона 12 — 200 лет.

Сами по себе фреоны не представляют опасности для озонового слоя, так как эти вещества инертны по отношению к озону. Однако специальные наблюдения с помощью воздушных шаров показали, что

свободно мигрирующие в тропосфере без больших потерь фреоны и галоны в стратосфере на уровне более 20 км подвергаются фотохимическому распаду с образованием радикалов  $Cl\cdot$ ,  $Br\cdot$ ,  $ClO\cdot$ .

В главе 2.4 было показано, что такие радикалы действуют как катализаторы распада озона.

В разрушении фреонов, кроме УФ-излучения Солнца, участвует также атомарный кислород в возбужденном состоянии, образующийся при фотолизе озона. По механизму действия на озоносферу к фреонам близки и некоторые органические растворители, например тетрахлорметан  $CCl_4$  или трихлорэтан  $CH_2ClCH_2Cl$ .

Галогензамещенные углеводороды, содержащие атомы водорода ( $CH_2ClCH_2Cl$ ,  $CHCl_2CH_2Cl$  и др.), окисляются и гидроксильным радикалом  $HO\cdot$  и поэтому имеют более короткое время жизни в атмосфере. Это время определяется как отношение содержания данного вещества в определенном объеме к интенсивности его уменьшения в этом объеме. Среднее время жизни составляет для фреона 11 и 12 около 80 лет,  $CCl_4$  — 50 лет,  $CH_2ClCH_2Cl$  — около 10 лет. Очевидно, что даже при гипотетически полном прекращении всех выбросов фреонов в атмосферу их содержание будет достаточно высоким. При сохранении же современной скорости уменьшения выброса галогенсодержащих углеводородов (на 10 % в год) к середине XXI в. содержание активных соединений хлора и брома в атмосфере увеличится в 10 раз и более по сравнению с уровнем 50-х гг. прошлого века, т. е. до начала промышленного производства фреонов.

Осознание этой опасности побудило ряд государств значительно сократить или вовсе прекратить производство и применение фреонов. Так, в качестве пропеллентов для аэрозолей начали использовать пропан, который хотя и горюч, но дешевле фреонов и не опасен по своим отдаленным последствиям. Для холодильников предложены менее летучие фторхлорпроизводные углеводороды, например фреон 113 ( $t_{кип} = 47,7\text{ }^\circ\text{C}$ ) вместо фреона 12 ( $t_{кип} = 29,8\text{ }^\circ\text{C}$ ). Таким образом, человечество уже делает первые конкретные шаги для сохранения озонового слоя планеты.

### ***3.8. Хлорароматические соединения как глобальные загрязнители***

Химическая устойчивость ароматических углеводородов и их высокая токсичность обуславливают повышенную опасность этих веществ при попадании их в окружающую среду. В природе имеются микроорганизмы, способные разрушать ароматические ядра до соединений, которые, включаясь в природный круговорот, в конечном

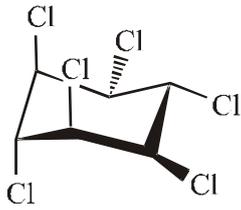
итоге превращаются в  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . Однако микробиологическому разрушению подвергаются кольца, содержащие по крайней мере 2 гидроксильных заместителя в орто- или пара-положениях. Другие ароматические углеводороды устойчивы к окислению, опасность при попадании в природную среду резко возрастает из-за их способности накапливаться в живых организмах. К таким веществам относятся **бензол, трет-бутилбензол, конденсированные ароматические углеводороды, полихлорированные бифенилы, дибензо-*n*-диоксины и дибензофураны**. Так, известно, что даже первый представитель ароматических углеводородов — бензол представляет опасность для человека. Продолжительное вдыхание даже небольших количеств паров бензола вызывает хроническое отравление, утомляемость, головные боли, сонливость, нарушение кровообращения и нормального состава крови. Функциональные производные бензола также опасны для живых организмов. Например, фенол является нервным ядом, обладает прижигающим и раздражающим действием. Фенол легко всасывается через кожу, при длительном воздействии на кожу опасны даже 2—3 % растворы фенолов и особенно его пары. Однако приоритетными загрязнителями окружающей среды в настоящее время являются **хлорароматические соединения**. Это обусловлено широким использованием в сельском хозяйстве таких средств защиты растений от вредителей и болезней, как ДДТ, линдан, полихлорированные полициклические диены и их производные, гербициды на основе хлорфеноксикарбоновых кислот (рис.3.8).

Источником хлорзамещенных ароматических углеводородов являются также антисептики на основе пентахлорфенола, полихлорированные бифенилы и полихлорнафталины, применяемые в качестве негорючих изоляционных жидкостей в трансформаторах, пластификаторов пластмасс, лаков и лакокрасочных материалов. Эти соединения используются также в качестве материалов-носителей, растворителей пестицидов.

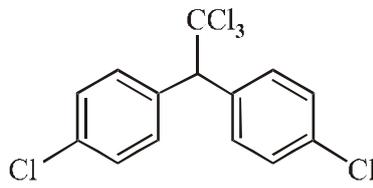
Хлорароматические соединения обладают рядом общих свойств, которые выделяют их среди других органических загрязнителей: острым токсическим действием на человека и животных, устойчивостью к разложению при попадании в почву, воду, воздух и способностью мигрирования в них. Эти соединения могут накапливаться, а также образовывать еще более токсичные метаболиты в органах и тканях живых организмов.  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и др.

По масштабам производства и использования в сельском хозяйстве первое место среди других пестицидов вплоть до 80-х гг. XX века занимали ДДТ и линдан. Следствием этого стало повсеместное загрязнение всех объектов окружающей среды хлорароматическими

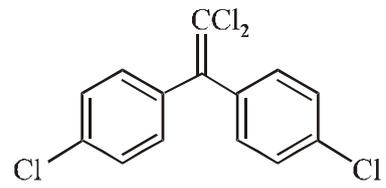
соединениями и остаточными продуктами их распада. Примечателен тот факт, что даже в снежном покрове Антарктиды к настоящему времени накопилось более 3000 т ДДТ.



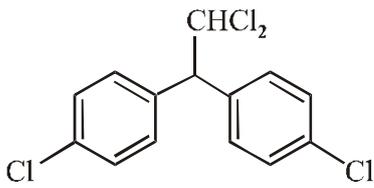
линдан



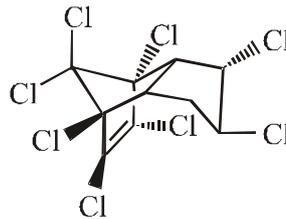
ДДТ



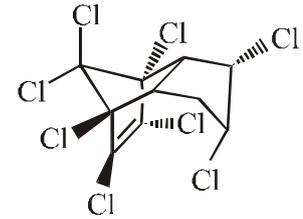
ДДЭ



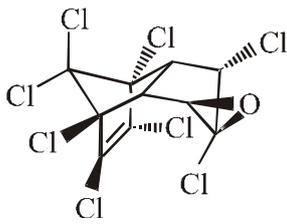
ДДД



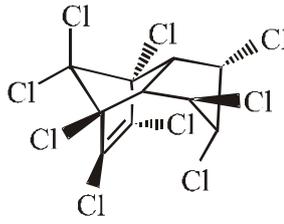
$\alpha$ -хлордан



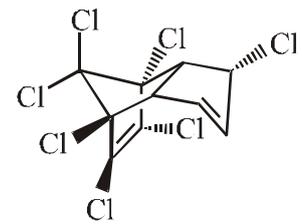
$\gamma$ -хлордан



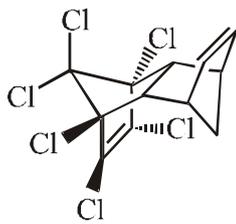
окси-хлордан



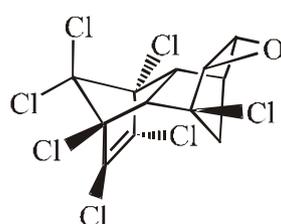
*транс*-нонахлор



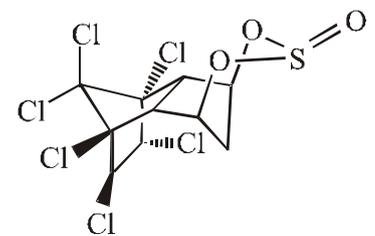
гептахлор



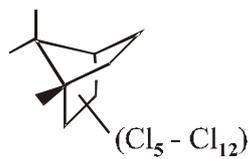
альдрин



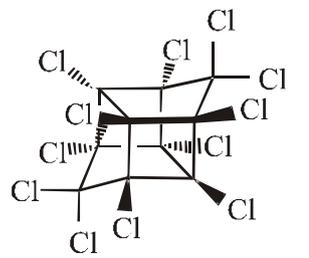
диэлдрин



$\alpha$ -эндосульфан



токсафен



мирекс

### Рис. 3.8. Полихлорированные пестициды

Установлено, что ДДТ вредно действует на все организмы, включая водоросли. Уже при содержании его несколько частей на миллиард падает скорость фотосинтеза, процесса, который является основным поставщиком кислорода в атмосферу. Далее выяснилось, что ДДТ, как и многие другие пестициды, обладает кумулятивным эффектом, вызывает тяжелые последствия — от токсических до мутагенных. Благодаря устойчивости ДДТ, он накапливается и передается по пищевым цепям — от растений к травоядным животным, от них к хищникам, при этом в каждом последующем звене трофической цепи содержание ДДТ увеличивается в 10 раз.

В результате накопления препарата его концентрация в организме, который никогда не соприкасался с ядом, может достигнуть смертельных доз. Когда в США обнаружили, что в молоке кормящих матерей (94% всех обследованных женщин) концентрация ДДТ превышает в 4 раза предельно допустимую дозу, применение его было запрещено. В 1970 г. применение ДДТ запретили и в СССР. Однако в результате неограниченного применения в прошлом, а также из-за роста их использования в странах Латинской Америки, Африки и Азии сегодня на Земле в биологическом круговороте находится около миллиона тонн этого препарата силу чрезвычайно малой скорости его разложения (10 лет).

Разрушение полихлорированных соединений в различных объектах окружающей среды происходит по существенно разным механизмам. В донных отложениях и почвах преимущественно происходит их микробиологическое разложение, в котором принимают участие как бактерии (*Pseudomonas sp.*, *Sarcina sp.* и др.) так и грибы (например, рода *Fusarium*) и дрожжи. В атмосфере происходит абиотическая деструкция под действием света. Установлено, что линдан при облучении солнечным светом изомеризуется в менее токсичный  $\alpha$ -гексахлорциклогексан. Фотохимические превращения ДДТ в качестве первых стадий включают реакции восстановительного дехлорирования или дегидрохлорирования, приводящее к ДДЭ или ДДД (рис.3.9).

Таким образом, в природной среде ДДТ способен превращаться в еще более опасные соединения.

В водных экосистемах происходит сорбция хлорорганических экотоксикантов взвесьями, их осаждение и захоронение в донных отложениях. В значительной степени перенос хлорорганических соединений в донные отложения происходит за счет биосендimentации — отложения в составе взвешенного органического материала. Особенно высокие концентрации хлорароматических соединений наблюдаются в донных отложениях морей вблизи крупных портов. Например, в

западной части Балтийского моря вблизи порта Гётеборг в осадках обнаруживалось до 600 мкг/кг ДДТ.

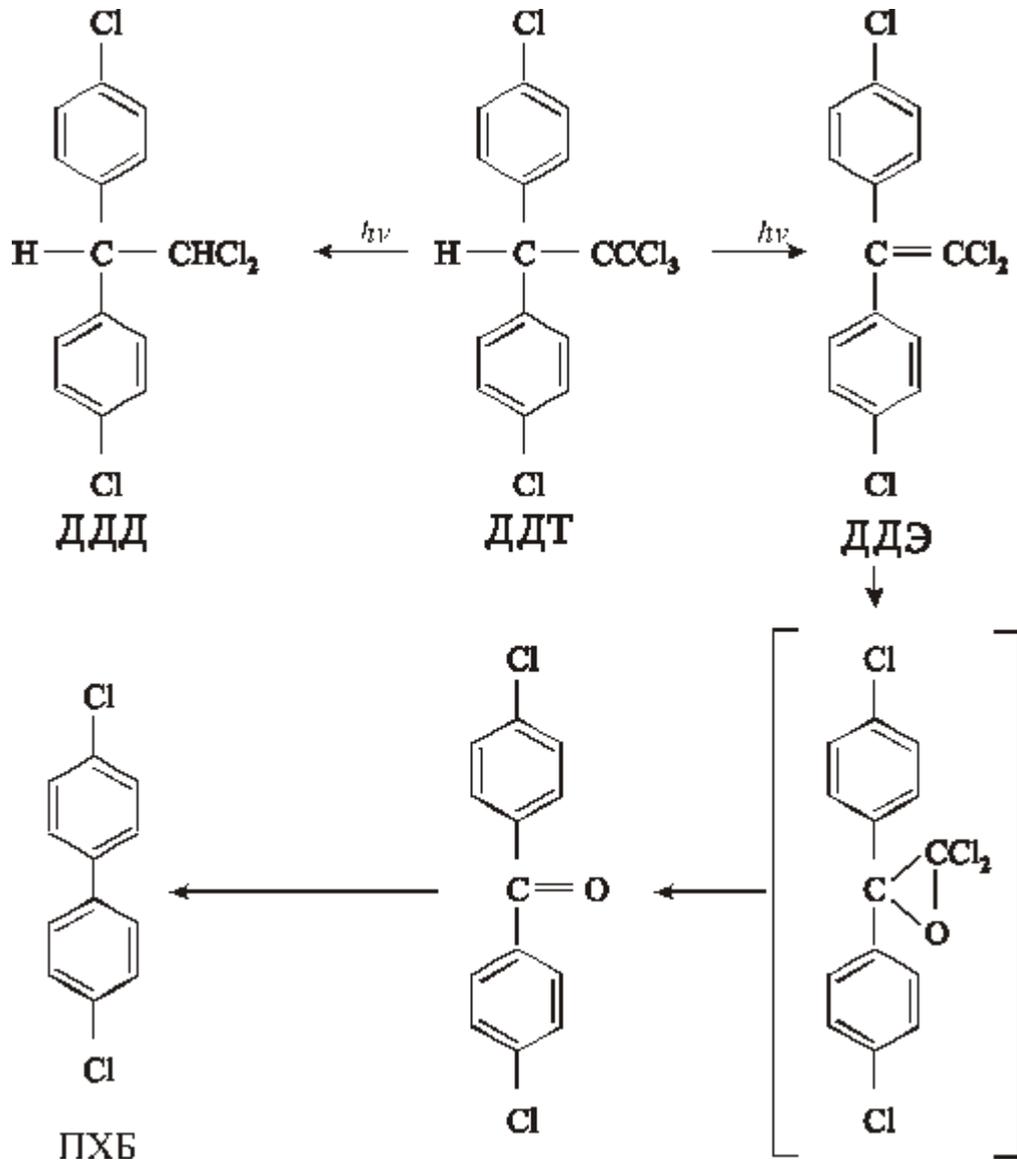


Рис.3.9. Превращения ДДТ под действием света

К сожалению, токсическое и мутагенное действие на организм человека свойственно не только ДДТ и ДДЭ, но и многим другим пестицидам.

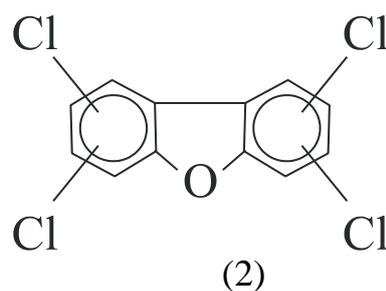
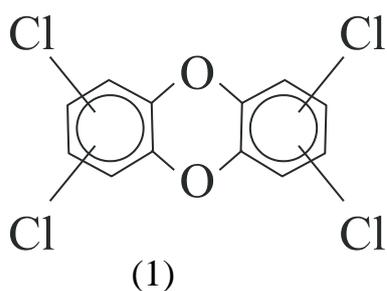
Еще более опасны по своим отдаленным последствиям по сравнению с хлорированными ароматическими углеводородами

полихлорированные полициклические соединения типа **полихлордibenзо-*n*-диоксинов** и **полихлордibenзофуранов**. Эти соединения не относятся к числу целевых продуктов синтеза, а образуются в виде примесей в различных технологических процессах и при горении некоторых материалов. В последние годы было установлено, что эти вещества присутствовали в окружающей среде всегда, поскольку в небольших количествах образуются при горении древесины.

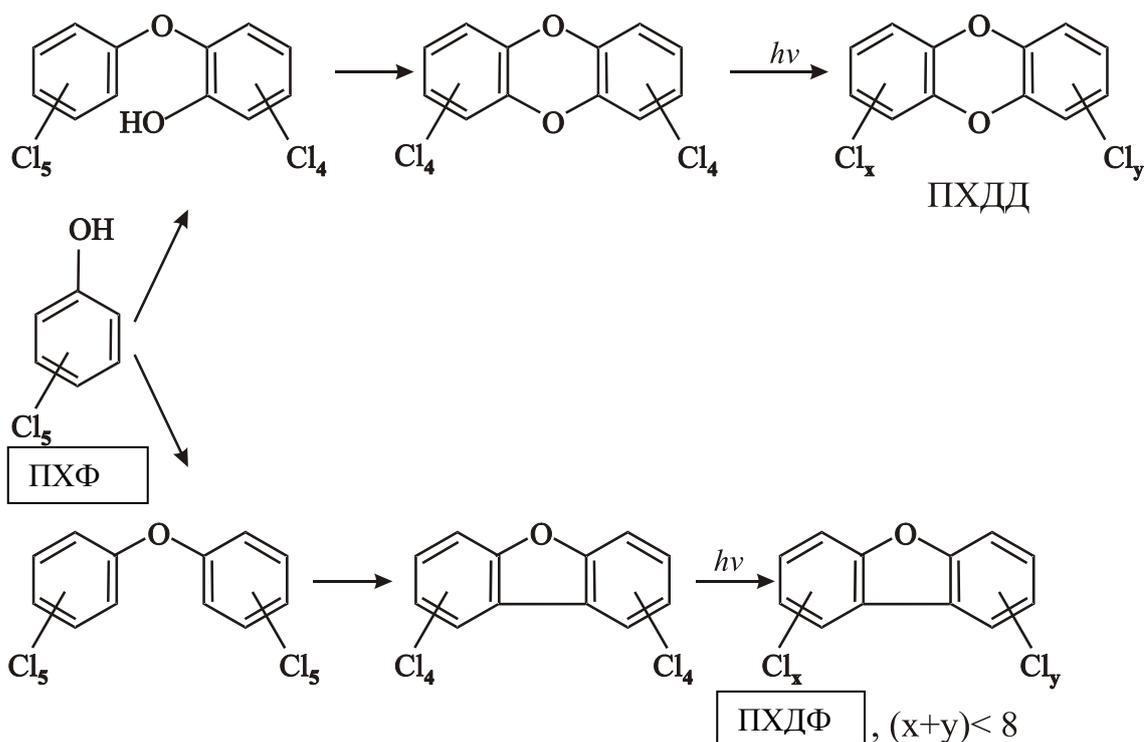
Основными антропогенными источниками этих соединений являются:

- загрязненные продукты химической промышленности, например хлорированные фенолы;
- предприятия целлюлозно-бумажной промышленности, использующие для отбеливания хлор;
- предприятия по сжиганию бытовых и промышленных отходов, а также осадков сточных вод;
- автомобильный транспорт, использующий этилированный бензин с добавками галогенуглеводородов.

Известно, 75 изомерных дibenзо-*n*-диоксинов и 135 дibenзофуранов, содержащих от 1 до 8 атомов хлора в различных положениях и отличающихся друг от друга своими свойствами и токсичностью. Наиболее токсичными являются 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксин (1) и 2,3,7,8-тетрахлордibenзофуран (2).



В условиях окружающей среды октахлордibenзо-*n*-диоксин и октахлордibenзофуран подвергаются дехлорированию, превращаясь в более токсичные соединения с числом атомов хлора менее восьми:



Эти вещества обладают чрезвычайно высокой биологической активностью и высокой химической стабильностью в природе и живых организмах, свободно переносятся по цепям питания. **Даже в ничтожных концентрациях эти соединения подавляют иммунную систему организмов, повышают тем самым чувствительность к инфекционным заболеваниям, особенно вирусным, снижают умственную и физическую работоспособность.** При содержании несколько частей на триллион эти примеси оказывают мутагенное и канцерогенное воздействие, поражают нервную систему, нарушают детородные функции.

Наибольшую известность **проблема диоксинов** получила в результате массовых поражений населения, животных и растений в Южном Вьетнаме, где с 1961 по 1971 гг. армией США было применено около 100 тыс. т гербицидов и дефолиантов, половину из которых составлял 2,4,5-Т, содержащий в своем составе до 100 частей на 1 млн 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-*n*-диоксина. Позже было установлено, что хлорированные диоксины образуются также на целлюлозных заводах при отбеливании пульпы хлором, в воде при ее хлорировании с целью обеззараживания. Диоксины выделяются также при неконтролируемом сжигании отходов, содержащих поливинилхлорид или не содержащих хлор органических веществ в присутствии доноров хлора.

Таким образом, несмотря на прекращение производства и запрещение применения хлорароматических соединений, опасность загрязнения ими окружающей среды продолжает существовать и в

последнее время приобретает новые аспекты.

### *3.9. Предельные одноатомные спирты*

Из гомологов предельных одноатомных спиртов наиболее широкое применение получили первые представители ряда — метанол и этанол. Эти вещества рассматриваются специалистами, в том числе и экологами, как возможные источники энергии в будущем, имеющие в отличие от горючих ископаемых материалов возобновляемый характер. И метанол, и этанол могут быть получены из растительного сырья. Например, в Бразилии, значительная часть продукции растениеводства превращается методами гидролиза и спиртового брожения в этиловый спирт, который используется в качестве автомобильного горючего. В этом же качестве применяют получаемый из растительного сырья метанол. При сгорании в автомобильных двигателях метанол и этанол дают значительно меньше вредных веществ, чем традиционные моторные топлива. Переход на экологически чистое горючее является насущной потребностью уже сегодня.

Использование метанола в качестве горючего, а также для других производственных целей сопряжено с рядом трудностей, связанных с токсичностью и достаточно высокой летучестью этого вещества. **Метанол — сильный яд!** Он обладает способностью накапливаться в организме. При попадании в организм в количестве 5—10 мл (1—2 чайные ложки) метанол вызывает поражение зрительного нерва, приводящее к полной слепоте. Опасность метанола усиливается из-за его сходства с этанолом по внешнему виду и запаху.

Этиловый спирт является наименее токсичным из неразветвленных спиртов. Тем не менее этанол уносит ежегодно больше человеческих жизней, чем любое другое химическое вещество. В последние десятилетия рост потребления спиртных напитков и его последствия стали глобальной проблемой. Алкоголь является не только мощным криминогенным фактором, но и вызывает рост соматических, неврологических и психических заболеваний, отрицательно влияет на потомство.

Установлено, что нормальный уровень содержания этилового спирта в организме составляет всего лишь 0,018%. Он обусловлен естественными процессами бактериального брожения в кишечнике, т.е. спирт в организме — это один из отходов внутренних биохимических процессов, который организму приходится непрерывно утилизировать. Следовательно, потребляя алкогольные напитки, человек приносит в организм химическое вещество, которое является в нем лишним даже в самых малых количествах. Тем самым он перегружает системы

организма, ответственные за выведение этого вещества, что сказывается на нервной системе и функционировании внутренних органов. При этом наибольшая нагрузка ложится на печень. У большинства пьющих и у всех хронических алкоголиков поражена печень. Это происходит потому, что печень представляет собой в организме "центральную лабораторию", в которой разрушается 95 % поступившего алкоголя. В настоящее время известны три ферментные системы метаболизма (превращения) алкоголя в печени (рис.3.10): система алкогольдегидрогеназы (АДГ), микросомальная этанол-оксидирующая система (МЭОС) и система каталазы. Эти три системы, несмотря на различие механизмов их работы, первым делом превращают этиловый спирт в этаналь (уксусный альдегид), который, в свою очередь, претерпевая ряд превращений, трансформируется в углекислый газ и воду или через ацетилкоэнзим (ацетил-СоА) усиливает образование соединений, богатых водородом, например жиров. Воздействие алкоголя на клетки печени ведет к излишнему увеличению активности ферментов, что отрицательно сказывается на функционировании клеток.

Установлено, что этиловый спирт распадается в организме до конечных продуктов –  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$  — лишь в том случае, если количество его невелико (не более 20 г в сутки). Если эта доза превышает, то в организме накапливается избыток как самого этилового спирта, так и продуктов его распада. Это ведет к целому ряду побочных отрицательных эффектов: повышенному образованию жира и накоплению его в клетках печени, накоплению перекисных соединений, способных разрушать клеточные мембраны, и другим весьма нежелательным явлениям, вся совокупность которых приводит к разрушению печени — циррозу.

По мнению зарубежных исследователей, вероятность этого заболевания очень высока для человека, употребляющего более 180 г алкоголя в сутки.

Кроме того, в результате разнообразных биохимических реакций в различных органах и тканях, в том числе головном мозге, с участием промежуточного продукта окисления этанола — уксусного альдегида возможно образование тетрагидропапаверолина, структура и свойства которого напоминают широко известные наркотики психотропного действия, например, морфин.

Таким образом, психическая и физическая зависимость от этанола сопровождается глубокой перестройкой обменных процессов, развитием соматических и неврологических нарушений.

Чувствительность человека к токсическому действию алкоголя тем выше, чем он моложе. Так, для детей смертельная доза алкоголя около 3г на 1 кг массы тела, для подростков — 4—5 г. Подсчитано, что сис-

тематическое употребление алкоголя сокращает жизнь на 10 лет, а хронические алкоголики живут в среднем на 15—20 лет меньше людей, не злоупотребляющих спиртными напитками.

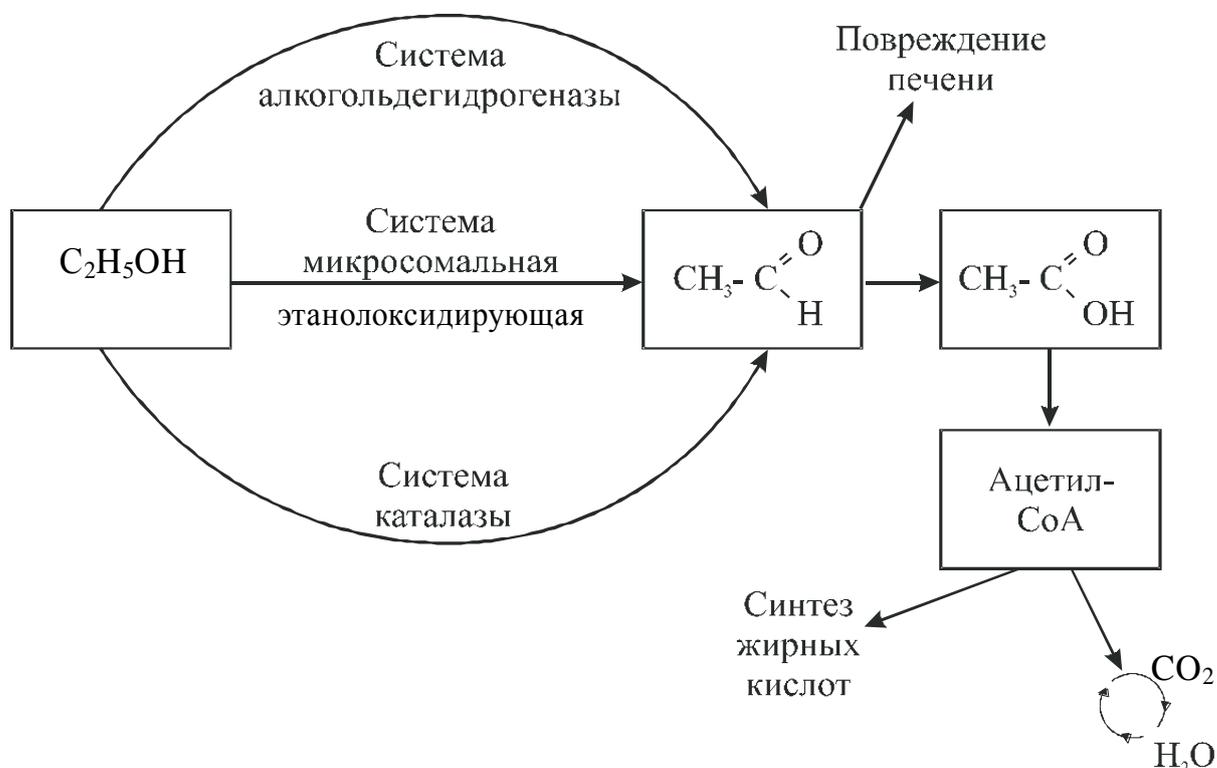


Рис.3.10. Схема метаболизма алкоголя в печени

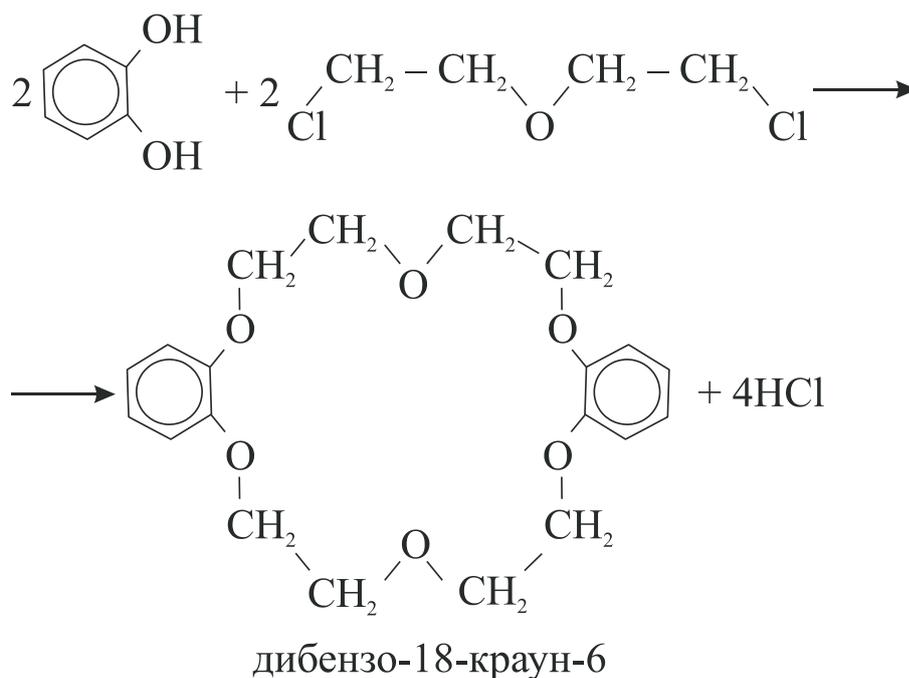
С точки зрения экологии человека, воздействие алкоголя необходимо рассматривать не только в связи с опасностью развития заболеваний печени и нервной системы. Употребление алкоголя является фактором, который при попадании любых доз этого химического вещества будет сказываться на здоровье популяции. Поэтому, как для любого вредного химического вещества, **для этанола есть безопасные дозы, но нет безвредных.**

### 3.10. Использование макроциклических полиэфиров в охране окружающей среды

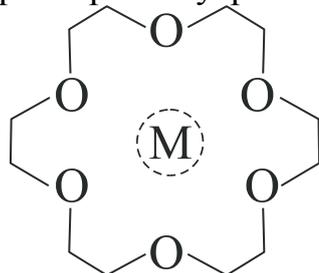
Макроциклические полиэферы были открыты немногим более 35 лет назад. В настоящее время эти соединения нашли широкое применение в различных областях науки, техники, медицины, сельского

хозяйства, для охраны окружающей среды.

Макроциклические полиэфиры представляют собой циклические соединения с 9 и более атомами в цикле, из которых три и более — атомы кислорода. Впервые синтезировал и обнаружил уникальные комплексообразующие свойства макроциклических полиэфира американский ученый Ч. Педерсен, удостоенный за это открытие Нобелевской премии. Он назвал эти соединения **краун-эфирами** (коронами):



Краун-эфиры способны строго избирательно в соответствии с размером своей внутримолекулярной полости захватывать и удерживать определенные ионы. Так, макроцикл 18-краун-6 образует наиболее прочные комплексы с  $K^+$  и  $Ba^{2+}$ , размеры которых наилучшим образом соответствуют размерам внутримолекулярной полости макроцикла.



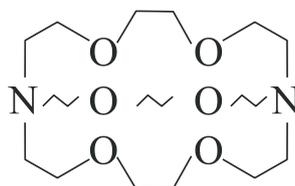
Установлена зависимость между размерами ионов и числом атомов кислорода в макроцикле краун-эфира, например, наибольшая селективность в ряду ионов щелочных металлов обеспечивается для  $Li^+$  при 4,  $Na^+$  — 5,  $K^+$  — 6,  $Cs^+$  — 8 атомах кислорода в цикле. Краун-эфиры

позволяют разделять всевозможные металлы от щелочных до трансурановых и даже их изотопы. Это свойство краун-эфиров позволяет использовать их для обезвреживания сточных вод предприятий: краун-эфиры связывают токсичные металлы и другие опасные примеси, такие как метилртуть, кадмий и др. Добавки 24-краун-8 к экстрагенту (трибутилфосфату в керосине) во много раз увеличивает степень экстракции  $\text{Cs}^+$  и  $\text{Sr}^{2+}$  из сбросовых вод атомных производств — удается извлечь 99,9% этих элементов. Подобным образом с помощью краун-эфиров можно выводить из организма попавшие в него биологически активные вещества, в том числе радиоактивные, например стронций-85, или токсичные.

Макроциклы могут включать в полость своей молекулы не только ионы, но и различные атомы и даже нейтральные органические молекулы. Поэтому с их помощью можно перевести в растворенное состояние или доставить целенаправленно в определенное место организма молекулу лекарственного вещества, что нашло применение в медицине.

В сельском хозяйстве использование макроциклических полиэфиров, основанное на их уникальных транспортных свойствах, позволяет оптимизировать режим минерального питания растений, повышает эффективность применения химических средств защиты. В химической промышленности макроциклические полиэфиры используются как катализаторы. Разработаны и внедрены принципиально новые технологические процессы, что позволило снизить энергоемкость производств, увеличить выходы целевых продуктов, исключить применение взрывоопасных и дефицитных реагентов.

Уникальными комплексообразующими свойствами обладают не только макроциклические полиэфиры. Синтезирован целый класс бициклических соединений с атомами азота в головах моста, имеющих внутримолекулярную полость, — **криптанды**, которые, как и полиэфиры, нашли широкое применение.

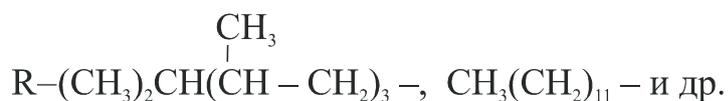
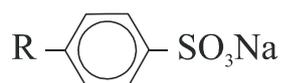


Исследования в области химии макроциклических соединений и расширение сферы их практического использования для охраны окружающей среды продолжаются.

### 3.11. Поверхностно-активные вещества в быту и окружающей среде

Мыло было и остается одним самых распространенных и дешевых детергентов. Однако оно имеет ряд недостатков, препятствующих его универсальному применению, вследствие чего оно все более вытесняется синтетическими моющими средствами. Так как мыло представляет собой соль сильного основания и не растворимой в воде слабой жирной кислоты, его нельзя применять при pH ниже 8 вследствие выпадения осадка жирной кислоты. В жесткой воде, содержащей ионы кальция и магния, выпадают соответствующие соли жирных кислот, которые прилипают к любой поверхности. На волосах при этом образуется тусклая пленка, портящая их естественный блеск, а ткани сереют или, как говорят в быту, застирываются. Напротив, стиральные порошки и пасты на основе синтетических моющих средств не обладают этими недостатками и пригодны для стирки в воде любой жесткости: их рецептура подобрана так, что потенциальные загрязнители удерживаются в растворе. Кроме того, щелочной раствор мыла зачастую губительно действует на синтетические ткани и красители. И, наконец, стиральные порошки и пасты гораздо удобнее использовать при машинной стирке.

Состав синтетических моющих средств бывает разным, но основные компоненты, как правило, присутствуют почти в каждом из них. Это, прежде всего, поверхностно-активные вещества, среди которых широкое распространение получили 2 химических класса веществ — алкилбензолсульфонаты и алкилсульфаты:



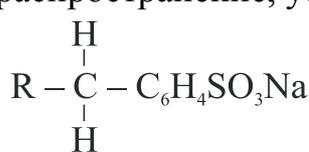
R' — алкил C<sub>9</sub>—C<sub>17</sub>

Формулы ПАВ других классов соединений приведены также в главе 2.8.3. Задача ПАВ — улучшение смачивания, удаление загрязнителей и удерживание их в растворе. Минеральные соли (например, триполифосфат натрия) прибавляются для смягчения воды и стабилизации эмульсии, перборат натрия — для удаления пятен и отбеливания ткани, а ферменты, вводимые в некоторые составы, способствуют при температуре ниже 60°C разрушению белковых загрязнений до водорастворимых фрагментов. Кроме этих основных

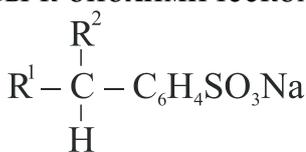
компонентов в состав моющих средств вводят также другие добавки — парфюмерные отдушки, антистатики, оптические отбеливатели и т.д.

Обработанный моющий раствор попадает в городскую канализацию, затем в очистные сооружения, а чаще — без всякой очистки в грунт или водоем. Попадая в водоем, ПАВ затрудняют работу очистных сооружений — аэротенков, биофильтров, вызывают обильное образование пены, что приводит к выносу активного ила, способствующего очистке воды. Накапливаясь в активном иле, ПАВ угнетающе действуют на развитие микроорганизмов. Уже сейчас вдоль многих рек можно видеть устойчивую пену. ПАВ наносят вред рыбам, токсичны для биопланктона. Летальная концентрация этих веществ для рыб 3—5 мг/л, но планктон погибает при содержании ПАВ 1—1,5 мг/л.

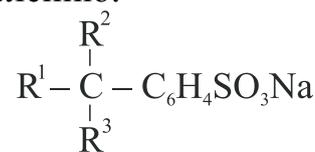
В природной среде имеются микроорганизмы, способные разрушать ПАВ или почти полностью усваивать их. Насколько быстро идет этот процесс зависит прежде всего от состава самих этих веществ. Так, например, первичные алкилбензолсульфонаты с неразветвленной алкильной цепью (1), окисляются довольно быстро и полно, вторичные (2) — медленнее, а третичные (3), получившие в свое время наибольшее распространение, устойчивы к биохимическому окислению:



(1)



(2)



(3)

Установление связи между строением молекулы ПАВ и ее биохимическим окислением позволяет в принципе синтезировать ПАВ, легко поддающиеся биохимическому окислению. Так, разветвленный алкилбензолсульфонат на основе тетрамера пропилена был заменен линейным на основе парафина, и во многих водоемах пена исчезла. Такой подход иллюстрирует основное направление в борьбе с загрязнением водоемов моющими средствами. Подбор ПАВ должен быть таким, чтобы экологическая система успевала справляться с ними. Если баланс нарушается, страдают обитатели водоема. Вот почему сейчас во всем мире используют только быстроразлагаемые поверхностно-активные вещества (см. также главу.2.8).

Специалисты продолжают поиск путей снижения содержания ПАВ в моющих средствах. Этой работой заняты не только химики, но и биохимики. Так, если научиться вводить в моющие средства специальные добавки, которые могут служить пищей для микроорганизмов, энзимы-липазы, разрушающие жиры, можно будет со временем резко уменьшить содержание ПАВ и снизить их негативное влияние на окружающую среду.

### *3.12. Проблема дефицита жиров и пути ее решения*

Жиры, белки и углеводы являются основой пищи человека. Поэтому обеспечение населения Земли качественными продуктами, содержащими жиры, белки и углеводы, является одной из первостепенных задач экологии человека. Масла и жиры — это наиболее значимые источники энергии, дающие 38 кДж/г, в то время как белки и углеводы — 17 кДж/г. Жиры и масла обеспечивают организм незаменимыми кислотами, являются источниками некоторых витаминов и их переносчиками, участвуют в построении клетки и выполняют другие важные функции. Из мирового производства масел 60% приходится на соевое, подсолнечное, пальмовое, сливочное масла.

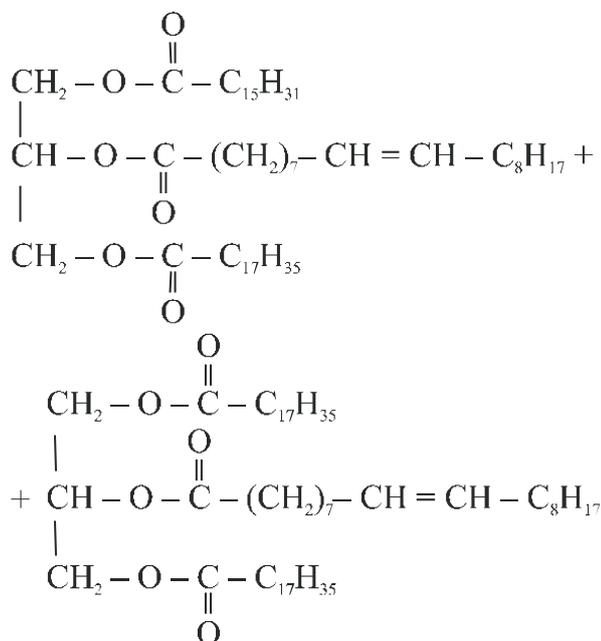
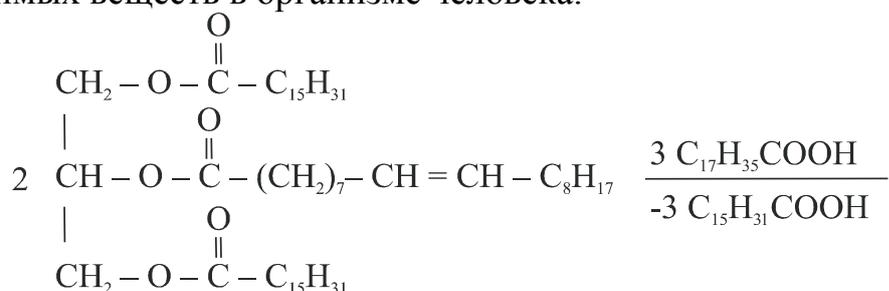
20—30 % общей энергии человеческого организма необходимо обеспечивать за счет жира, т.е. потребление жира на одного человека должно составлять 64 г в сутки или 23,3 кг в год. С учетом жира, потребляемого человеком с другими пищевыми продуктами (20%), потребление "видимого" жира на одного человека в день должно составлять не менее 50 г в день или 19 кг в год. Подсчитано, что потребность в жирах в мировом масштабе удовлетворяется лишь на 60 % от необходимого его количества. В развитых странах средняя обеспеченность жирами составляет 31,1 кг в год. На 75 % человек от мирового населения, проживающего в развивающихся странах, приходится только 5,1 кг в год.

С целью обеспечения миллионов людей жировым рационом расширяют посевные площади, повышают урожайность, внедряют новые, более урожайные культуры. Однако этих мер оказывается недостаточно.

Перспективными источниками дополнительного количества масел и жиров являются рисовые отруби, семена многих деревьев, не используемые в настоящее время. Кроме того, обеспеченность жирами связана с проблемой повышения их качества. Ухудшение качества жиров за счет процессов окисления (прогоркания) может быть замедлено добавлением специальных веществ — антиоксидантов или консервантов.

Новые способы получения ценных масел и жиров предложены современной химией и биохимией. Например, методом переэтерификации в присутствии специальных катализаторов известные недорогие масла можно превратить в более ценные продукты. В качестве таких катализаторов в этих реакциях используют группу специальных ферментов — липаз. Например, 1,3-специфичная липаза катализирует переэтерификацию 1,3-дипальмитоил-2-моноолеата,

являющегося основным триглицеридом одной из фракций пальмового масла, который со стеариновой кислотой либо тристеарином дает продукты, обогащенные ценными 1 (3)-пальмитоил-3(1)-стеариол-2-моноолеатом и 1,3-дистеариол-2-моноолеатом — главными компонентами дорогого масла какао. Остатки непредельных жирных кислот, входящие в состав масел, проявляют антиоксидантные свойства, т. е. легко окисляясь сами, препятствуют окислению жизненно необходимых веществ в организме человека.



Непосредственный синтез жиров на основе оксида углерода, предложенный в 40-х гг. XX в., оказался неперспективным из-за трудностей выделения целевого продукта. Наряду с обычными жирами в данном случае образуется некоторое количество разветвленных жиров, которые, как было установлено, не являются безвредными.

Кроме химических, разработаны микробиологические пути синтеза жиров. В этом случае питательной средой для дрожжей или микробов могут служить гидролизаты древесины, соломы, отходы бумажного производства, гидролизаты торфа. При выращивании микробов на гидролизатах торфа получены жиры с ценным набором кислот — арахидоновой, линоленовой, линолевой (витамины группы F). Каждая из этих кислот не синтезируется организмом человека и должна

поступать в готовом виде с жирами и маслами.

Весьма актуальна также проблема замены пищевых растительных масел, используемых в огромных количествах для технических нужд в ряде отраслей промышленности, другими веществами. С этой целью разработан одностадийный процесс получения высших изомерных кислот на основе доступного сырья, который характеризуется отсутствием вредных выбросов, загрязняющих окружающую среду. Эти кислоты смогут полностью заменить растительные масла в лаках, красках, эмалях и т.д.

Таким образом, удовлетворение потребности всех нуждающихся в жировом рационе связано не только с расширением производства растительных и животных жиров и масел, но и модификацией существующих способов их обработки и переработки, использованием новых источников жира.

### ***3.13. Азотсодержащие органические соединения: функции, получение, экологические проблемы***

Белки выполняют в организме самые разнообразные функции: являются "строительным материалом", носителем жизни. Рацион питания взрослого человека ежедневно должен включать 80—100 г белка. Поэтому проблема обеспечения человечества пищей связана прежде всего с обеспечением его белком.

Производство пищевого белка в мире в настоящее время несколько превышает 100 млн т, при этом количество растительного белка составляет 2/3 от общего производства. Однако в некоторых регионах мира остро ощущается нехватка белка, особенно животного, который превосходит растительный по содержанию незаменимых аминокислот. В обеспечении себя белковой пищей человечество подошло к необходимости создания промышленных пищевых технологий, по возможности исключая сельскохозяйственное животноводство из пищевой цепочки.

Современной наукой разработаны методы выделения белков из растительных культур, например соевых бобов. Далее эти белки используются для изготовления волокон, из которых получают ткани, схожие с мясом. После добавления жиров и веществ, придающих вкус мяса, такие продукты могут использоваться как полноценные заменители мяса животных. Замена мяса белковыми продуктами позволяет сэкономить большие количества зерновых и бобовых, которые бы пошли на корм скоту, ведь эффективность превращения растительного вещества в животное составляет только 10 %, т.е. для получения 1 т животного белка (например, в виде молока) необходимо скормить этим животным до 10 т белка растительного происхождения.

Другой подход к получению белковой пищи основан на применении микробиологических процессов без использования природного белка. В начале 60-х гг. прошлого столетия во Франции было обнаружено существование микроорганизмов, которые могут потреблять для своей жизнедеятельности некоторые составные части нефти и при этом вырабатывать белок. Правда, существовать в чистой нефти они не могут, им требуется довольно узкая фракция: жидкие алканы, содержащие от 15 до 21 атомов углерода в молекуле с неразветвленными цепями. Эти углеводороды должны быть достаточно чисты. Если в них содержится более 0,5 % молекул ароматических соединений, то продукт не годится для питания микроорганизмов. Задача очистки решается в два этапа. На первом этапе из нефти получают дизельное топливо, в котором содержатся жидкие алканы, на втором осуществляют его очистку, используя довольно специфические методы, основанные на кристаллизации мочевины из изопропилового спирта в присутствии дизельного топлива. Кристаллы мочевины захватывают жидкие парафины нужного качества, образуя нужные соединения, которые выпадают в осадок. Необходимые вещества выделяются из этих кристаллов при нагревании. Выращивая на полученной таким образом питательной среде микроорганизмы, можно получать белок, исходным сырьем для которого является нефть. Следует отметить, что получаемый таким образом белок, непосредственно для питания человека не годится, но он с успехом может идти на корм сельскохозяйственным животным.

Микробиологами были обнаружены и другие микроорганизмы, которые могут жить и развиваться в спиртовой среде. Для их нормального существования и размножения требуются 5—9 % растворы этилового спирта. Спирт сегодня в достаточных количествах получают из этилена или в результате кислотного гидролиза древесины и последующего брожения. Таким образом, открывается возможность превращения непищевых материалов в белок. Себестоимость обоих этих способов приблизительно одинакова, но белок, получаемый из спирта, пригоден для употребления в пищу непосредственно человеку.

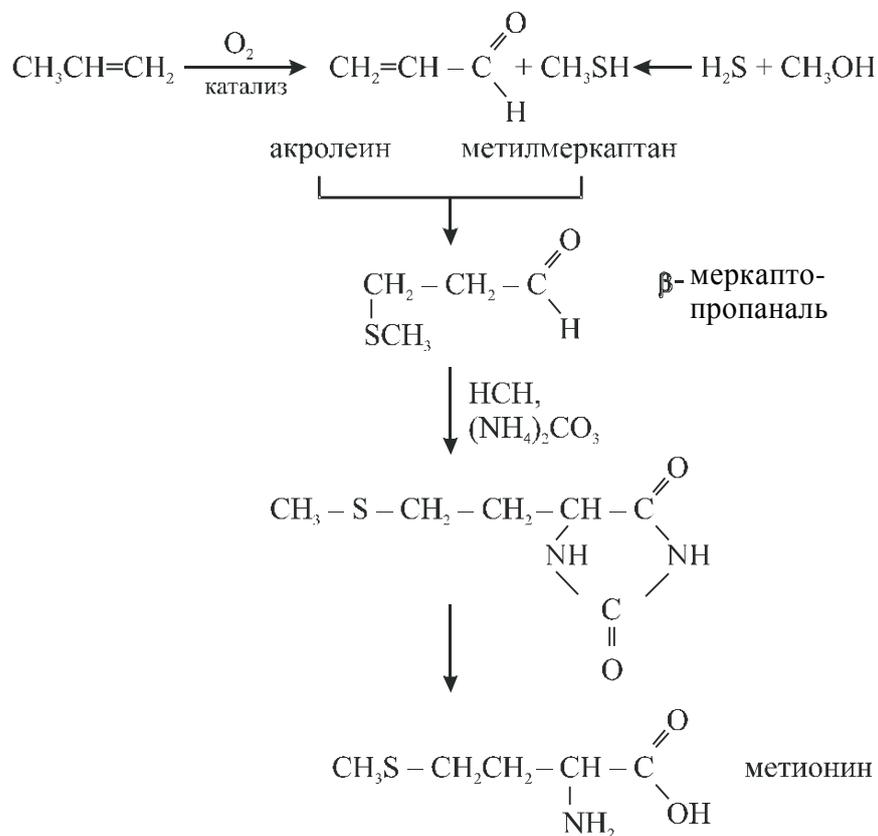
В настоящее время поиск новых питательных сред для получения одноклеточного белка продолжается. Найдены новые виды бактерий — водородные бактерии, рост которых происходит в неорганической питательной среде — газовой смеси  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $CO_2$  и источника азота  $(NH_4)_2SO_4$ . Содержание белка в водородных бактериях выше, чем в дрожжах. Для этого белка характерен оптимальный аминокислотный состав с высоким содержанием метионина. Стоимость водорода сейчас препятствует разработке экономичного процесса. В будущем осуществление такого промышленного производства будет связано с

изменением цен на водород и потребностью в белке.

Для существования человеку необходимо 65 незаменимых и заменимых веществ разного класса, в том числе около 20 аминокислот, из которых построены белки. Из этих аминокислот 8 должны поступать с пищей у взрослых и 10 — у детей, так как они не синтезируются в организме человека. Частично потребности человека в белке обеспечиваются такими растениями, как рис, рожь, кукуруза, однако ряд аминокислот (лизин, метионин, триптофан) отсутствует в белках такого происхождения. Для пополнения пищевого рациона этими аминокислотами химики предлагают получать их и добавлять в привычные пищевые продукты.

В 1908 г. профессор Токийского университета К. Икеда установил, что глутамат натрия является основным компонентом, обуславливающим вкусовые качества морской капусты. Ученый предложил использовать данное соединение в качестве вкусовой добавки к различным пищевым продуктам. Это открытие имело большое значение. Глутамат натрия стал производным первой аминокислоты, получаемой в промышленном масштабе, своего рода основоположником современного производства аминокислот.

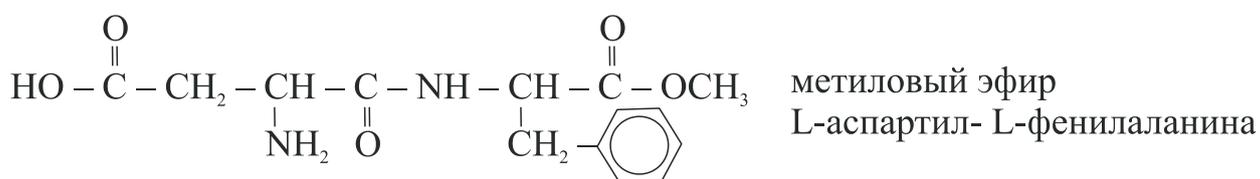
В настоящее время аминокислоту — метионин получают в промышленных масштабах пятистадийным синтезом из пропилена, метилового спирта, сероводорода, синильной кислоты и углекислого аммония:



Аминокислоты получают как микробиологическим путем, так и методами органического синтеза. Бактериальное брожение — одностадийный процесс, осуществляемый в водном растворе при температурах, близких к комнатной, и атмосферном давлении. Методы органического синтеза многостадийны и проводятся в самых различных условиях (давлении и температуре). Выбор подходящего способа производства для каждой аминокислоты обуславливается стоимостью процесса и доступностью исходного сырья. В некоторых случаях возможно совместное применение брожения и органического синтеза. Например, глутамат натрия экономически целесообразно получать микробиологическим путем. Для получения незаменимых аминокислот целесообразно сочетать химические методы с микробиологическими.

В 80-х гг. 95 % всего промышленного производства аминокислот приходилось на 3 аминокислоты: L-глутаминовую кислоту (Na – соль), используемую как вкусовую добавку, D, L-метионин и L-лизин, которые служат в качестве кормовых добавок. Добавки аминокислот уже находят практическое применение при промышленном производстве кормов. В течение уже более 20 лет метионин добавляют к соевой муке, а лизин используют для обогащения зерновых кормов. Потребность в обеих аминокислотах продолжает возрастать в связи с развитием кормовой промышленности. В настоящее время в Японии налажено промышленное производство новой аминокислоты — триптофана, которая используется для обогащения корма поросят.

Кроме аминокислот, большое внимание ученых привлекают соединения, содержащие пептидные связи, так как они обладают высокой питательной ценностью, эффективны в качестве лекарственных препаратов, проявляют биологическую активность. Например, аспартам (метилловый эфир-L-аспартил-L-фенилаланина) обладает вкусовыми качествами, близкими к сахару, но в 200 раз слаще сахарозы. Аспартам используется как низкокалорийный заменитель сахара в США, Канаде, России и ряде европейских стран. Введение вместо сахара этого производного аминокислоты способствует разработке более полезного рациона питания.



Итак, достижения химии и биохимии, способствуя развитию промышленных пищевых технологий, должны содействовать решению мировой продовольственной проблемы.

### 3.14. Органические молекулы против болезней человека

В настоящее время одной из первостепенных экологических задач является укрепление здоровья людей. Современная цивилизация предложила человеку все, что необходимо для приобретения болезней – неблагоприятные экологические условия обитания, нерациональное, несбалансированное питание, стрессы, физическую детренированность. Таким образом, решение проблемы здоровья человечества зависит от целого ряда факторов. Одним из таких факторов является наличие эффективных лекарственных средств.

Современная эра химиотерапии началась в 30—40 гг. XX века с открытия лечебных свойств сульфаниламида. Это вещество, синтезированное химиками в начале века, получали к тому времени промышленно как полупродукт в синтезе красителей. При изучении окрашивания бактерий красителями было обнаружено, что некоторые из них избирательно действуют на бактерии. Дальнейшие исследования показали, что высокая биологическая активность этих веществ связана с сульфамидной частью молекулы. Было установлено антибактериальное действие сульфаниламида, молекула которого обладает способностью излечивать различные инфекционные заболевания.

После открытия противомикробной активности сульфаниламида синтезировано более 10 000 структурных модификаций этой молекулы. Однако и в настоящее время практически применяются в медицине не более тридцати из этих веществ. Такой жесткий отбор обусловлен стремлением использовать лишь те вещества, которые характеризуются наименее вредными воздействиями на организм человека.

Появление сульфамидных препаратов вызвало подлинный переворот в терапии ряда инфекционных бактериальных заболеваний, как туберкулез, менингит, пневмония, инфекционные заболевания дыхательных путей, кишечного и мочевого трактов. Чем же обуславливается такая универсальность медицинского применения этой удивительной органической молекулы? При ответе на этот вопрос необходимо учесть некоторые особенности жизнедеятельности бактерий.

Одним из необходимых веществ, без которых невозможна жизнедеятельность бактерий, является фолиевая кислота. Это вещество необходимо и для нормального функционирования животных клеток. Но в организме человека оно не синтезируется, человек получает его извне вместе с пищей. Бактерии же сами осуществляют биосинтез фолиевой кислоты. Структура и геометрия молекулы сульфаниламида близка к структуре и параметрам одного из трех компонентов, из которых образуется молекула фолиевой кислоты — *n*-аминобензойной кислоты,

которую называют "фактором роста" бактерий. В присутствии сульфаниламида бактерии потребляют его вместо *p*-аминобензойной кислоты и происходит нарушение синтеза и образование "ложных" молекул фолиевой кислоты, которые не способны выполнять жизненные функции внутри бактерии. В результате нарушения жизненно важных процессов бактерии в присутствии сульфаниламида перестают размножаться и побеждаются организмом. Клетки же организма человека не испытывают на себе вредного влияния этого вещества, поскольку фолиевая кислота в них не синтезируется.

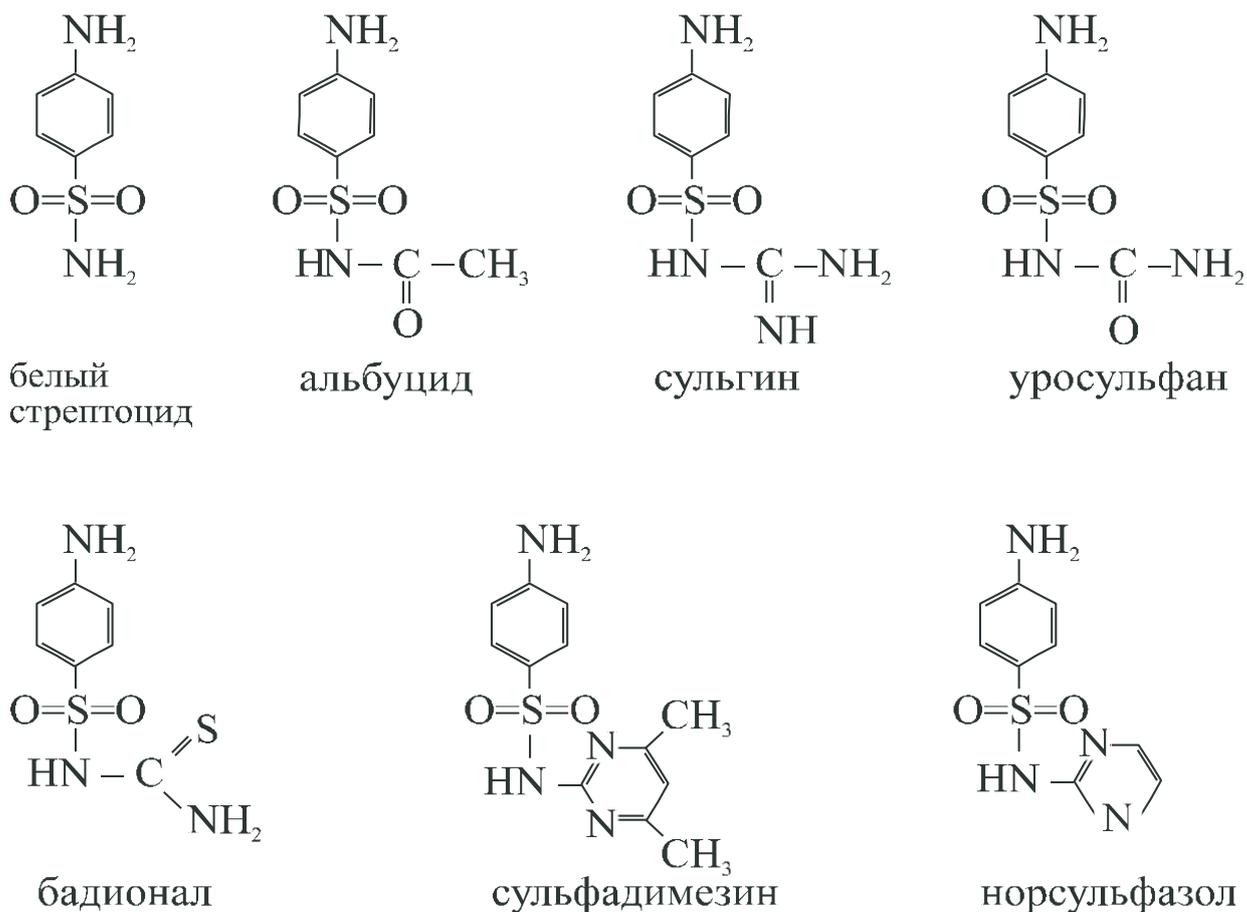


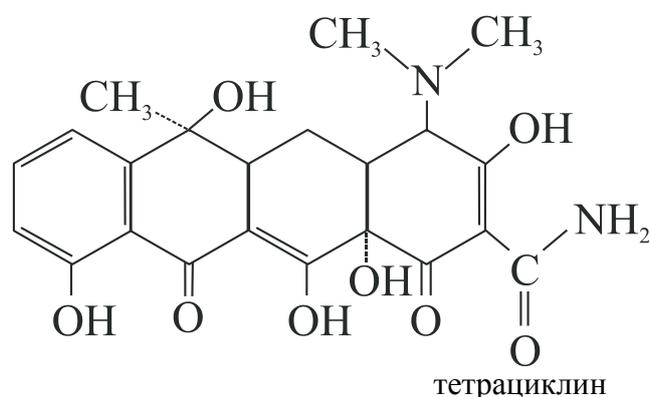
Рис. 3.11. Структурные формулы некоторых сульфаниламидных препаратов

Следующий шаг на пути использования органических молекул в медицине связан с открытием антибиотиков. **Антибиотиками** называют вещества, вырабатываемые самими микроорганизмами и способные убивать другие микроорганизмы либо препятствовать их развитию. Первым антибиотиком, совершившим революцию в химиотерапии, стал пенициллин. Открытие его антимикробной активности произошло случайно. Английский микробиолог и биохимик А. Флеминг в 1928 г.



как оказывал разрушительное действие как на грамположительные, так и на грамотрицательные бактерии. Однако скоро выяснилось, что многие виды бактерий умеют быстро приспосабливаться и выживать в среде, содержащей стрептомицин. Поэтому этот антибиотик используется в основном для лечения заболеваний туберкулеза, где он демонстрирует высокую эффективность.

После открытия стрептомицина начались широкие поиски других антибиотиков и уже в течение нескольких десятилетий были открыты тысячи их новых видов. Но практическое применение нашли лишь некоторые из них. В их числе оказался лекарственный препарат — тетрациклин.

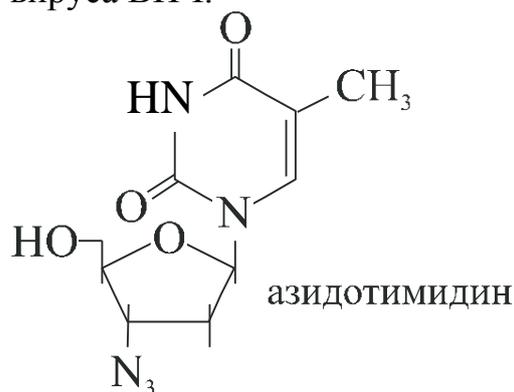


Действие этого антибиотика распространяется не только на грамположительные и грамотрицательные виды бактерий, но и на некоторые вирусы. Спектр действия тетрациклинов, полученных модификацией основной структуры тетрациклина, оказался шире, чем у любого другого антибиотика. Изучение антибиотиков, вырабатываемых стрептомицетами, позволило химикам выявить такие их формы, которые оказалось возможным производить синтетическим путем. Открытие такой возможности знаменует собой наступление современной эры антибиотиков.

Широкое внедрение в практику химиотерапии сульфамидных препаратов и антибиотиков дало возможность эффективно защитить организм человека от многих инфекционных заболеваний. Но химиотерапевтические средства оказываются не столь эффективным в борьбе с вирусными заболеваниями. Это связано прежде всего со способностью вирусов образовывать новые болезнетворные подтипы, которые становятся устойчивыми к применяемым лекарствам. Образование, например, такого рода подтипов вирусом гриппа А создает трудности в борьбе с гриппом и поэтому каждые 9—10 лет появляются эпидемические вспышки инфекции. Вследствие этого поиск новых противовирусных средств остается актуальным.

Новому вирусному заболеванию — СПИД и его вирусу (ВИЧ) присуща общая черта, характерная для всех вирусов, а именно, способность с высокой точностью поражать вполне определенные органы и клетки. Так, вирус гриппа размножается в слизистой дыхательных путей, вирус гепатита поражает печень, вирус оспы — кожу и т.д. Что касается ВИЧ, то его объектом являются так называемые Т-лимфоциты — одна из двух разновидностей белых кровяных телец, играющих важную роль в механизме защиты организма человека от инфекции. Поэтому человек, зараженный СПИДом, становится беззащитным перед любым, даже самым безобидным микробом. Как только выходит из строя иммунная система, развиваются воспаление легких, кишечные инфекции, сепсис, злокачественные опухоли и любые другие заболевания. Большинство заболевших СПИДом гибнет от воспаления легких, вызванного простейшими (пневмоцистами карини), которое осложняется другими, обычно безопасными для людей бактериями, грибами и вирусами.

Занимаясь разработкой антираковых средств, исследователи создали препарат — зидовудин или азидотимидин (1-(3'-азидо-2'-дезоксирибозил) тимидин), который оказался способным угнетать процессы размножения вируса ВИЧ.



В 1987 г. этот препарат был разрешен к применению. Положительное действие зидовудина заметно превосходит его побочные отрицательные эффекты. Этот препарат облегчает состояние больных и продлевает им жизнь. Смертность при лечении им понижается примерно в 5 раз. Дозы препарата для полного курса лечения колеблются в пределах 100—200 г, что оценивается в настоящее время в 10—15 тыс. долларов. Однако даже использование зидовудина не решает проблемы излечения от СПИДа и исследователи продолжают поиски новых препаратов. По их мнению, эту болезнь вряд ли удастся лечить каким-нибудь одним препаратом. Химиотерапия в данном случае должна будет стать комбинированной, использующей различные сочетания химических веществ.

Таким образом, чтобы человечество имело эффективное оружие в

борьбе с новыми и старыми болезнями, необходимо постоянно работать над созданием новых, более мощных лекарственных средств.

## ***Раздел 4. Мониторинг поллютантов и очистка от них***

### ***4.1. Классификация методов анализа загрязняющих веществ***

**Экологический мониторинг** представляет собой комплексную систему наблюдений с целью оценки и прогноза изменений состояния окружающей природной среды под влиянием антропогенных воздействий. По методам ведения различают мониторинг дистанционный (совокупность авиационных и космических методов наблюдения) и наземный.

При проведении наземного мониторинга используют широкий набор методов исследования состава воздуха, воды, почвы и природных объектов, в числе которых одно из центральных мест занимают физические, химические и физико-химические методы анализа.

Методы аналитической химии делятся на три большие группы:

**Химические методы анализа** основаны на химических реакциях определяемого компонента с реагентом (нейтрализация, комплексообразование, осаждение и т.д.). Классическими химическими методами анализа являются **гравиметрия** и **титриметрия**.

В настоящее время для анализа объектов окружающей среды в полевых условиях (в отсутствие возможностей химической лаборатории) большое распространение получили **химические тест-методы**. Общий принцип их работы – использование аналитических реакций и реагентов в условиях и формах, обеспечивающих получение визуально – наблюдаемого и легко измеряемого эффекта (например, интенсивность окраски бумаги или длина окрашенной части трубки). Реагенты и различные добавки используют в виде заранее приготовленных растворов (в ампулах или капельницах) или иммобилизованными на твердом носителе – бумаге, силикагеле, пенополиуретане и т. д. В качестве средств тест методов химического анализа могут быть использованы индикаторные бумаги, порошки, трубки, таблетки и др. Задачи, решаемые с помощью химических тест – методов анализа:

- Обнаружение метана в угольных шахтах.
- Обнаружение утечек природного газа из газопроводов.
- Определение угарного газа и углеводородов в автомобильных выхлопах.
- Быстрый анализ почв (рН, азот, фосфор, калий).
- Контроль пищевых продуктов на рынках.

- Оперативный анализ воды, в том числе питьевой, непосредственно потребителем.
- Анализ воздуха в рабочей зоне и на улицах.
- Контроль содержания озона в стратосфере.
- Обнаружение боевых отравляющих веществ.
- Обнаружение жидкого ракетного топлива в почве в местах падения первых ступеней ракет и в местах аварий.
- Обнаружение взрывчатых веществ.
- Обнаружение алкоголя в выдыхаемом воздухе водителей.
- Экспресс – контроль технологических процессов.

**Физические методы анализа** основаны на измерении физического свойства (интенсивность излучения, коэффициент преломления света, электропроводность, диэлектрическая проницаемость, свойства радиоактивного излучения и др.) непосредственно зависящего от природы атомов и их концентрации в веществе. Химические реакции при этом либо не протекают, либо имеют второстепенное значение.

**Физико-химические методы анализа** основаны на определении изменения физических свойств системы, происходящих в результате химических и электрохимических реакций. Интенсивность измеряемого физического сигнала зависит от концентрации определенного компонента.

Различают **прямые** и **косвенные** физико-химические методы. В прямых методах измеряемое свойство (сигнал) зависит от концентрации определенного компонента непосредственно.

В косвенных методах изменение свойства системы используется для определения момента завершения реакции между определенным веществом и реагентом (нахождение конечной точки титрования).

Четкую границу между физико-химическими и физическими методами не всегда можно провести, поэтому их объединяют под общим названием – **инструментальные методы анализа**, т.к. для измерения сигналов используется прецизионная аппаратура.

Классификация методов инструментального анализа.

**I. Спектроскопические или оптические методы анализа** основаны на использовании эффекта взаимодействия вещества с электромагнитным излучением. Взаимодействие приводит к различным энергетическим переходам, которые регистрируют инструментально в виде поглощения, отражения или рассеяния излучения. Основными среди них являются следующие методы:

1. **Эмиссионный спектральный анализ** основан на изучении спектров испускания. Разновидностью этого метода является

фотометрия пламени, основанная на измерении интенсивности излучения атомов, возбуждаемого нагреванием вещества в пламени.

2. **Абсорбционный спектральный анализ** основан на изучении спектров поглощения анализируемых веществ. Если происходит поглощение излучения атомами, то абсорбция называется атомной, а если молекулами – то молекулярной. Различают несколько видов абсорбционного спектрального анализа.

- **Спектрофотометрия** учитывает поглощение анализируемым веществом монохроматического излучения в широком диапазоне длин волн (от ультрафиолетового до инфракрасного).
- **Фотометрический метод** основан на измерении поглощения анализируемым веществом света не строго монохроматического излучения в диапазоне длин волн от 180 до 1200 нм.
- **Нефелометрический и турбидиметрический методы анализа**, изучающие соответственно рассеяние и поглощение света взвесями веществ.

3. **Поляриметрический метод** анализа основан на зависимости величины угла вращения плоскости поляризации света от концентрации оптически активного вещества в растворе.

4. **Рефрактометрический анализ** основан на измерении коэффициента преломления света растворами.

5. **Люминесцентная спектроскопия** изучает свечение исследуемого объекта, возникающее под действием ультрафиолетового облучения.

Спектроскопия – чувствительный метод определения более 60 элементов, который применяют для анализа многочисленных объектов, включая биологические среды, вещества растительного происхождения, цементы, стекла, природные и сточные воды.

**II. В основе электрохимических методов анализа** лежит определение концентрации веществ по значению различных электрохимических параметров:

1. **Потенциометрический анализ** основан на зависимости величины потенциала электрода от состава раствора

2. **Полярографический анализ** основан на зависимости силы тока, протекающего через электрохимическую ячейку, от приложенного к электроду потенциала.

3. **Кондуктометрический анализ** основан на зависимости

электрической проводимости раствора от концентрации ионов в растворе.

4. **Электрогравиметрический анализ** позволяет по массе выделенного на электроде вещества в процессе электролиза раствора определить его концентрацию.

5. **Кулонометрический анализ** основан на зависимости количества электричества, затраченного на реакцию от концентрации определяемого вещества.

### **III. Хроматографические методы разделения и анализа.**

Хроматографический метод анализа разработан русским ученым М.С.Цветом в 1903 г. В настоящее время **хроматографию** можно определить как метод разделения, обнаружения и определения веществ, основанный на различии их поведения в системе из двух несмешивающихся фаз – подвижной и неподвижной. Это наиболее распространенный, надежный и универсальный прием разделения самых разнообразных смесей. Поскольку хроматографические процессы зависят также от природы и концентрации веществ, хроматография является важным методом их идентификации и определения. Среди всего многообразия существующих сейчас хроматографических методов можно выделить следующие.

- **Ионообменная хроматография** – разделение веществ, основанное на обратимом обмене ионов, содержащихся в растворе, на ионы, входящие в состав ионообменника.
- **Адсорбционно-жидкостная хроматография** – разделение жидких веществ вследствие различной адсорбируемости их на сорбенте.
- **Газоадсорбционная хроматография** – разделение смеси газов на твердом сорбенте.
- **Газожидкостная хроматография** – разделение газовой смеси вследствие различной растворимости компонентов пробы в жидкости или различной устойчивости образующихся комплексов.
- **Распределительная хроматография** – разделение веществ, основанное на различии их распределения между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна, а другая подвижна.
- **Осадочная хроматография** – разделение веществ вследствие образования малорастворимых осадков в определенном порядке, обусловленном их растворимостью.
- **Редокс-хроматография** - разделение веществ вследствие неодинаковой скорости окислительно-восстановительных реакций, протекающих в колонке.

- **Адсорбционно-комплексобразовательная хроматография** – разделение веществ вследствие различия в константах устойчивости соответствующих комплексных соединений, образующихся в колонке.

Инструментальные методы анализа имеют ряд особенностей, отличающих их от классических методов химического анализа – гравиметрического, титриметрического. Практически все физические и физико-химические методы применяют исследования, базирующиеся на предварительно изученной (установленной) зависимости состав – свойства. Поэтому первым этапом разработки и применения любого физико-химического метода является установление зависимости между составом исследуемой пробы и ее свойством, выраженной либо в виде математической формулы, либо в виде графика.

Второй особенностью данных методов является то, что показатели, характеризующие свойства вещества или системы, не зависят от объема вещества (так потенциал электрода не зависит от объема раствора, в который он погружен и т.д.).

Большим преимуществом инструментальных методов анализа является то, что во многих случаях они позволяют изучить состав, строение и свойства объектов исследования, не производя с ними никаких химических операций.

В большинстве случаев проведение физико-химических методов анализа требует немного времени – это экспрессные методы. Вместе с этим большая часть методов обладает высокой чувствительностью, точностью и избирательностью. Некоторые современные физико – химические методы анализа состояния окружающей среды представлены в таблице (см. "Приложение").

## **4.2. Методы очистки**

### **4.2.1. Основные методы очистки воздушной среды**

Способы очистки выбросов в атмосферу от вредных веществ условно можно объединить в следующие группы: очистка выбросов на предприятиях от пыли и аэрозолей вредных веществ; очистка выбросов на предприятиях от газообразных вредных веществ; снижение загрязнения атмосферы при транспортировании, погрузке, разгрузке сыпучих грузов.

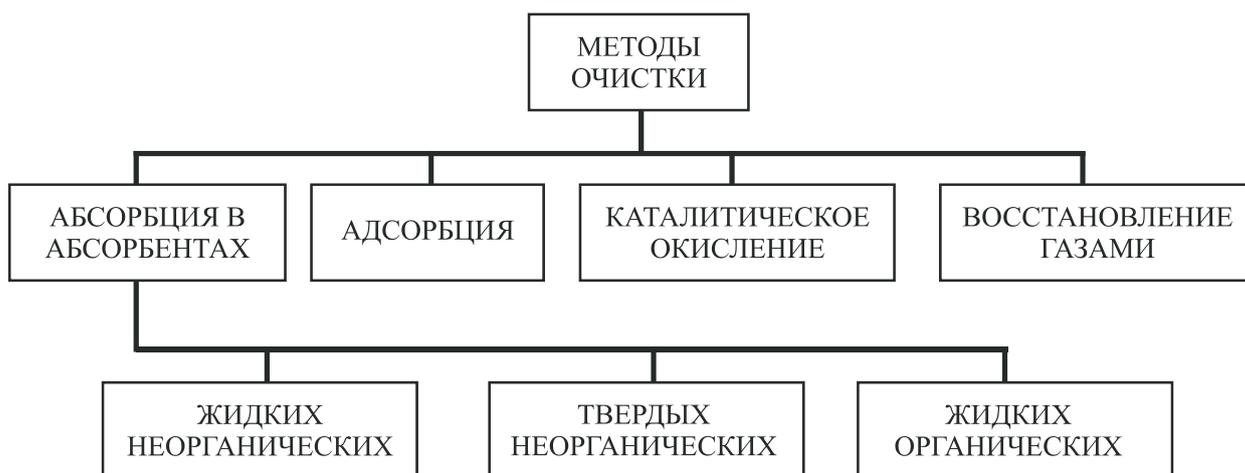
Для очистки выбросов от вредных веществ используются механические, физические, химические, физико-химические и комбинированные методы.

**Механические методы** основаны на применении силы тяжести (гравитации), сил инерции, центробежных сил, принципов сепарации, диффузии, захвата и др.

**Физические методы** базируются на использовании электрических и электростатических полей, конденсации, кристаллизации, поглощения.

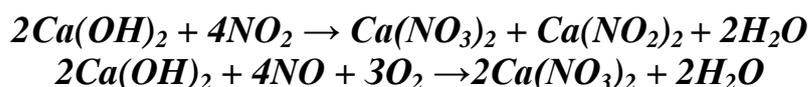
**Химические методы** основаны на реакциях окисления и восстановления, нейтрализации, комплексообразования и др.

**Физико-химические методы** используют принципы сорбции (адсорбция, абсорбция, хемосорбция), коагуляции и флотации.



*Рис.4.1. Классификация наиболее распространенных физико – химических и химических методов очистки газовых потоков*

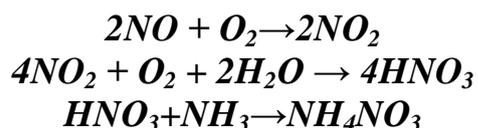
В качестве примеров следует рассмотреть способы очистки воздуха от основных загрязнителей. Для удаления оксидов азота ( $\text{NO}_x$ ) широко используется их связывание гидроксидом (или карбонатом) кальция:



Достаточно распространен также метод каталитического селективного восстановления оксидов азота аммиаком:

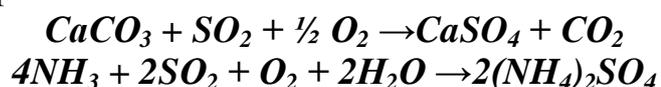


В качестве катализатора в этой реакции обычно используются различные составы на основе оксидов титана, вольфрама, олова, марганца, никеля и других металлов. Возможна также утилизация посредством окисления до азотной кислоты с последующим получением нитрата аммония — ценного азотного удобрения:



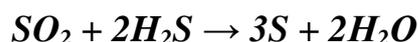
В настоящее время разработано довольно большое количество способов очистки промышленных газовых выбросов от диоксида серы.

Наибольшее распространение в промышленности получили методы, основанные на абсорбции  $SO_2$  водными растворами, содержащими вещества основного характера, такие, как известь ( $Ca(OH)_2$  и  $CaO$ ), аммиак ( $NH_3$ ), известняк ( $CaCO_3$ ), соду ( $Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$ ), доломит ( $CaCO_3 \cdot MgCO_3$ ). Утилизация диоксида серы основана на его кислотных свойствах и способности S(IV) окисляться до S(VI), например:



Образующиеся сульфаты находят применение как в строительной промышленности  $CaSO_4$ - $MgSO_4$ , так и в виде удобрений  $(NH_4)_2SO_4$ .

До недавнего времени газы, содержащие диоксид серы в количествах 0,05—3,5 об. %, рассматривались исключительно с экологической точки зрения. Однако учитывая истощение природных месторождений серы, такие газы могут рассматриваться и как резерв производства серы. Так, если бы возможно было утилизировать всю серу, выбрасываемую Норильским горнометаллургическим комбинатом ежегодно, то ее количество составило бы 1 млн т. Наблюдаемая тенденция к поиску регенеративных технологий, проявляется в повышенном интересе исследователей к реакции взаимодействия диоксида серы и сероводорода:



В результате данной реакции можно получить товарную серу. К достоинствам этого способа, использующего водные растворы, органические абсорбенты и их смеси с водой, относят высокую степень очистки от  $SO_2$  и  $H_2S$ , широкий диапазон допустимых для очистки концентраций  $SO_2$  в газовых выбросах (0,01—25 об. %), высокую химическую ёмкость контактного раствора по отношению к поглощаемым серосодержащим примесям.

Многие эксперты считают, что в ближайшие 100 лет содержание в атмосфере практически всех газовых примесей, в том числе и диоксида серы, возрастет. Данный прогноз базируется прежде всего на том, что в развивающихся странах с быстрорастущей плотностью населения непрерывно увеличивается использование такого вида относительно

недорогого топлива с большим содержанием серы, как уголь. В этой связи необходимость использования выше приведенных методов очистки становится все более актуальной.

### ***4.3. Методы очистки воды***

#### ***4.3.1. Биологические методы очистки воды***

Биологическими методами очистки воды называют способы ее обеззараживания и освобождения от примесей под действием различных микроорганизмов. Уже в древности фекальные сточные воды вносились на поля. Мелко размельченные частицы в фекальных водах просачивались в почву, где под действием микроорганизмов шел аэробный процесс разрушения органических соединений. Оставшиеся при этом минеральные включения служили удобрением для сельскохозяйственных культур. Эта форма очистки сточных вод кое-где практиковалась и до нашего времени. Недостатки метода заключаются в распространении неприятного запаха и накоплении в почве трудноразрушаемых остатков, что отрицательно сказывается на ее воздухопроницаемости. Кроме того, с фекалиями могут распространяться различные возбудители болезней и паразиты, откладывающие яйца. Поэтому в настоящее время обработка полей фекалиями должна производиться для злаков не позже, чем за неделю до жатвы, для картофеля — до начала цветения, для овощей — до начала вегетационного периода. Широко практикуемое дождевание препятствует заилению почвы, так как лучшее обеспечение фекальных вод кислородом при дождевании ускоряет биологический распад органических соединений. Но при этом сохраняются недостатки метода — неприятный запах и опасность распространения возбудителей болезней. Как полив фекальными водами, так и дождевание не должны применяться в настоящее время в тех местах, где имеются водоемы с чистой водой, так как существует опасность загрязнения грунтовых вод.

Начиная середины XIX в. человек приступил к очистке сточных вод, используя в качестве отстойников пруды или озера с большой поверхностью. Как было показано выше, органические вещества перерабатываются микроорганизмами при участии растворенного в воде кислорода. Микроорганизмы размножаются чрезвычайно быстро, способствуя коагуляции загрязняющих воду веществ с образованием больших хлопьев, которые оседают в стоячей воде, захватывая и другие составные части фекальных вод. Собравшийся на дне ил подвергается медленному процессу гниения (анаэробное разложение), при этом вы-

деляются ядовитые газы.

В конце XIX в. на основании этих процессов были сконструированы так называемые отстойные установки Эмшера (рис.4.2). Они представляют собой два цилиндра с коническими днищами, оседающий ил переходит из внутреннего цилиндра во внешний и собирается на дне. Образующиеся при разложении газы улавливают и используют в качестве топлива.

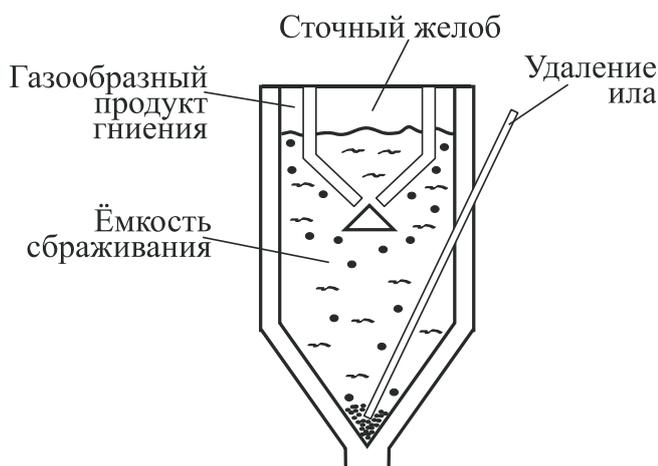


Рис.4.2. Установка Эмшера. Схема отстойника.

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

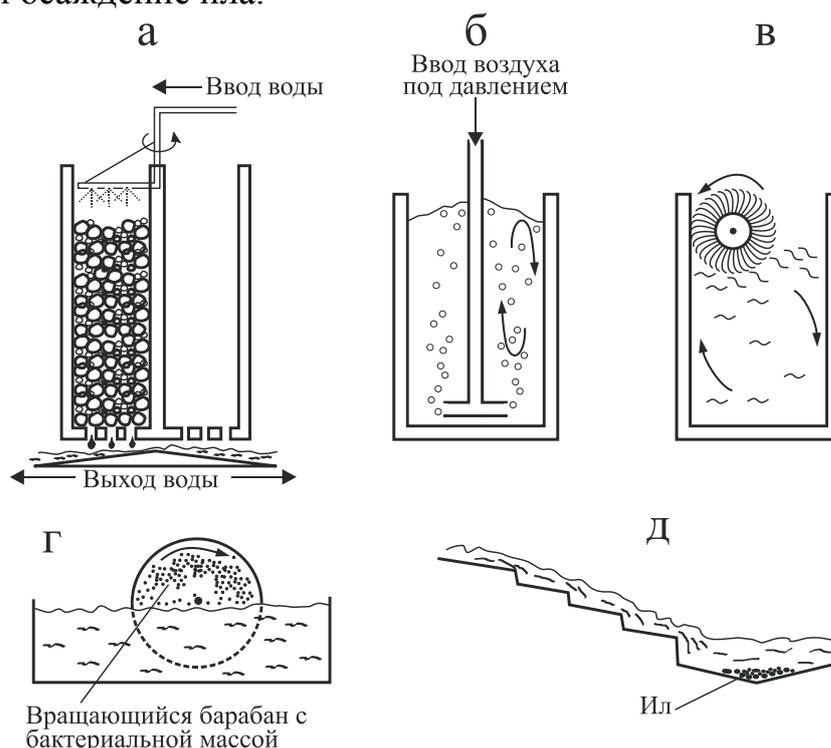
Биологические очистительные установки нового типа почти повсеместно распространены в наше время, для них характерно интенсивное пропускание воздуха через очищаемые сточные воды.

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

Последняя стадия очистки — биологическая. Через воду интенсивно пропускают воздух, сама вода смешивается с биологически активным илом, богатым микроорганизмами, чтобы возможно быстрее достичь разложения органических компонентов. Достаточного

обеспечения воды кислородом можно добиться различными способами. Для всех методов характерно, что вода должна находиться в непрерывном движении, чтобы добиться оптимального распределения микроорганизмов между добавленным илом и обогащенной кислородом водой.

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



*Рис.4.3. Принципиальные схемы некоторых установок по биологической очистке воды, а — проточный метод капельного орошения; б — установка с барботированием воздуха; в — установка с перемешиванием для воздушного обогащения; г — установка с перемещением бактериальной массы; д — каскад отстойников.*

Ниже приведены действующие в Российской Федерации

нормативы показателей качества очистки сточных вод: количество растворенного кислорода после смешения не менее 4 мг/л; биохимическая потребность в кислороде (БПК) не более 3—6 мг/л; содержание взвешенных частиц не более 0,25—0,75 мг/л; минеральный состав не более 1000 мг/л, в том числе хлоридов 350, сульфатов 500 мг/л; рН 6,5—8,5; содержание токсических веществ менее чем концентрации, опасные для здоровья человека и животных. Отсутствие возбудителей болезней. Возможность присутствия патогенных микроорганизмов оценивается по наименьшему количеству воды, в которой проявляются бактерии группы кишечной палочки, БГКП) или Коли-индекса (число особей БГКП, обнаруженных в 1 л воды).

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

#### ***4. 3. 2. Очистка питьевой воды***

Первой стадией очистки питьевой воды является фильтрация с целью отделения грубодисперсных примесей. Нецелесообразно использовать в качестве фильтра торф особенно при получении питьевой воды, так как при хлорировании образуются различные хлорпроизводные гуминовых кислот, причем некоторые из них обладают мутагенными свойствами. Следы гуминовых кислот всегда обнаруживаются и в грунтовых водах. Таким образом, при хлорировании питьевой воды всегда надо учитывать возможность образования токсичных хлорпроизводных. Пока отсутствуют данные для выработки действующих норм, определяющих допустимые концентрации продуктов галогенирования. Поэтому фильтры должны быть изготовлены из активированного угля, с помощью которого можно извлечь не только грубодисперсные частицы, но и отделить все остатки пестицидов, фенолов и соединений тяжелых металлов.

При оценке качества питьевой воды в соответствии с принятыми правилами предусмотрено также снижение содержания нитратов. Нитриты и нитраты оказывают влияние на образование гемоглобина в крови человека. Нитраты особенно опасны для грудных детей, поэтому необходимо следить, чтобы при изготовлении заменителей грудного молока вода не содержала нитратов. С таким же вниманием надо

следить за овощами, чтобы дети не получали растительную пищу с повышенным содержанием нитратов, так как бактериальная флора в кишечнике у детей обладает особенно высокой восстановительной способностью к переводу нитратов в нитриты.

При сильной загрязненности питьевой воды нитратами самым простым выходом было бы разбавление ее до допустимых концентраций более чистой водой, т.е. с малым содержанием нитратов, но это одновременно ухудшило бы качество более чистой воды. Нитраты извлекают методом обратного осмоса (см. гл. 4.3.3). Для этого проводят воду под определенным давлением продавливают через мембрану, которая не пропускает нитрат-ионов. Используют также ионный обмен на синтетических смолах. В настоящее время работают над созданием реакторов, в которых устранение нитратов происходило бы с помощью микроорганизмов. В отличие от обработки сточных вод, в случае очистки питьевой воды обращают особое внимание на то, чтобы после очистки вода содержала как можно меньше микроорганизмов. Поэтому для удаления азотсодержащих веществ используют иммобилизованные микроорганизмы (например, *Paracoccus denitrificans*). При этом они вводятся главным образом в бусинки альгината кальция. Альгинат получают из коричневых водорослей с помощью полиуриновых кислот, которые очень трудно разлагаются. Бактерии, фиксированные альгинатом, не приносят вреда человеку в отличие от бактерий, находящихся в воде в несвязанном виде. Наряду с нитратами таким путем устраняются также нитриты.

На заключительной стадии воду для очистки пропускают обычно через песчаные фильтры.

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

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

воде, чтобы воспрепятствовать появлению микроорганизмов в трубах водопровода.

Озонирование воды проводится с той же целью, что и хлорирование, — для обеззараживания от болезнетворных микроорганизмов, но оно имеет некоторое преимущество, прежде всего в том, что при озонировании гибнут вирусы. Кроме того, озон не придает неприятного вкуса воде. Под влиянием сильного окислительного воздействия в воде разрушаются многие органические соединения, и, таким образом, озонирование включается в общий процесс очистки воды. Продукты разрушения органических веществ озонированием могут быть удалены фильтрацией перед поступлением воды в городскую водопроводную систему. Для полного обеззараживания воды приходится использовать столь большие количества озона, что его избыток под конец приходится удалять активированным углем. Нежелательные побочные эффекты озонирования воды заключаются, в частности, в том, что азотсодержащие органические соединения при озонировании высвобождают нитраты, и в том, что могут образоваться токсичные продукты окисления. В тех случаях, когда гигиенические качества сырой воды позволяют использовать ее как питьевую, возможно отказаться как от хлорирования, так и от озонирования. К сожалению, такие возможности стали крайне редки. Применение хлорирования или озонирования к небезупречной в гигиеническом отношении воде представляется меньшим злом, чем использование этой воды в качестве питьевой, так как последняя может стать источником массовых заболеваний.

#### ***4. 3. 3. Мембранные методы очистки: гиперфильтрация (обратный осмос) и ультрафильтрация***

Понятие "мембрана" (от лат. *membrane* – кожа, перепонка) ввел в 1748 г. Ж. Нолле при изучении проницаемости свиного пузыря. Грэм, основатель коллоидной химии, в 1861 г. в докладе об экспериментах по диализу с помощью биологических мембран назвал коллоидами частицы, не проходящие через мембрану, а кристаллоидами – частицы веществ, прошедших через нее. На основе работ Грэма и других исследователей было открыто основное свойство мембран – **селективность**, то есть способность пропускать одни частицы и задерживать другие.

По современным представлениям мембрана – это селективно проницаемый барьер между двумя фазами.

В различных областях науки и техники существуют свои представления о функциях мембран.

В технике: мембрана – это гибкая тонкая пленка, приведенная внешними силами в состояние натяжения.

В технологии: мембрана – это технологическая перегородка, обеспечивающая разделение химических веществ.

В биологии: мембрана – это тонкая пограничная структура молекулярных размеров, расположенная на поверхности клеток или субклеточных образований. Иногда этот термин применяют для многоклеточных образований, исполняющих разделительную функцию. Общее свойство всех мембран – способность к разделению. В технологии и биологии роль мембран схожа – разделение смесей веществ.

Мембранные методы разделения основаны на использовании **полупроницаемых мембран** - перегородок, пропускающих молекулы растворителя (например, воды), но непроницаемых для молекул растворенных веществ. Если такая мембрана разделяет воду и раствор, со стороны воды возникает осмотическое давление. Оно обусловлено понижением химического потенциала воды в присутствии растворенного вещества. Тенденция системы выровнять химические потенциалы во всех частях своего объема и перейти в состояние с более низким уровнем свободной энергии вызывает **осмос** — диффузионный перенос воды через мембрану.

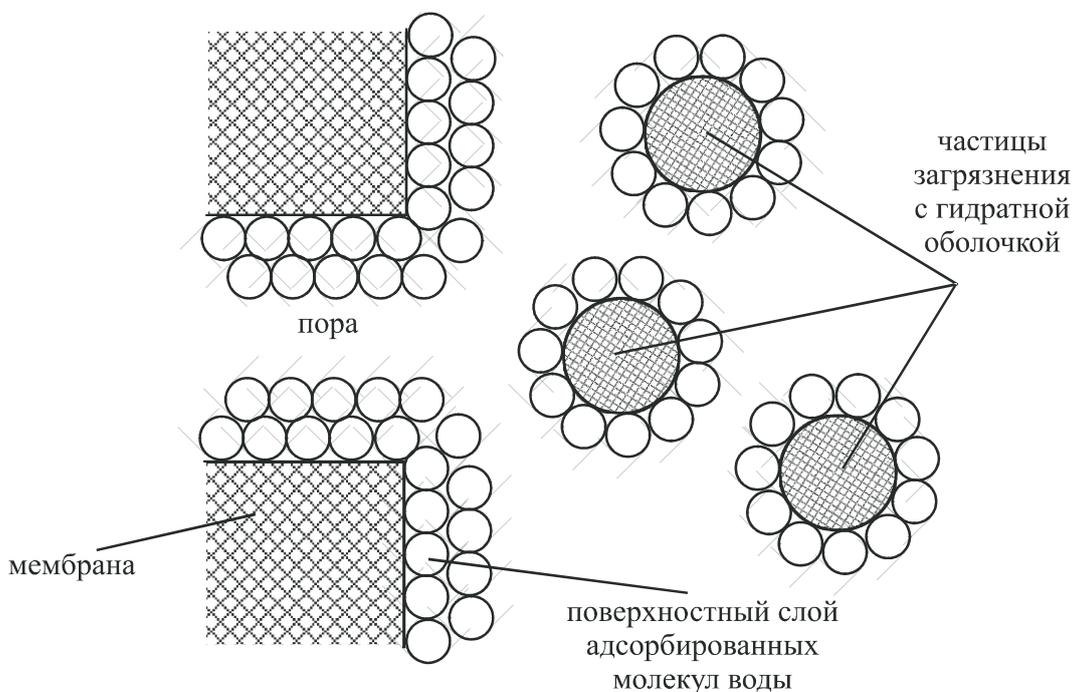
Если со стороны раствора приложить давление, превышающее осмотическое давление, возникает обратный ток воды через полупроницаемую мембрану (**обратный осмос**). При этом с противоположной стороны мембраны можно получить очищенную воду (так называемый **пермеат**). Таким образом, из стоков удаляется часть воды, а в стоках концентрируются ионы раствора и другие загрязнения. Этот результат достигается как в обратноосмотических (гиперфильтрационных), так и в ультрафильтрационных установках. Они отличаются применяемыми мембранами и рабочим давлением. При гиперфильтрации используют мембраны толщиной 0,1-0,2 мм с порами 0,001 мкм под давлением 6-10 МПа. Это позволяет задержать загрязнения (молекулы, гидратированные ионы), размеры которых (0,0001-0,001 мкм) сравнимы с размерами молекул воды. При ультрафильтрации размер отделяемых частиц на порядок больше (диаметр 0,001-0,02 мкм). Мембраны для ультрафильтрации имеют поры 0,005-0,2 мкм и работают под давлением 0,1-0,5 МПа.

Известно, что размер многих ионов меньше диаметра пор мембраны, и, тем не менее, они задерживаются при обратном осмосе мембраной. Для этого явления предложен ряд объяснений. Во-первых, на поверхности мембраны адсорбируется слой воды, не обладающий растворяющей способностью по отношению к ионам раствора. Во-

вторых, проникновению ионов в пору препятствует их гидратная оболочка. Сказанное иллюстрируется схемой на рис. 4.4.

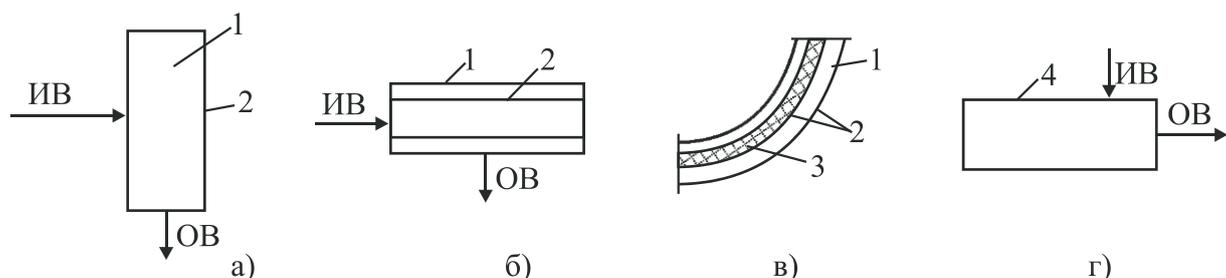
Для ультрафильтрации механизм разделения другой. Растворенные вещества задерживаются на мембране потому, что размер молекул этих веществ больше, чем размер пор, или вследствие трения молекул о стенки пор мембраны.

Наибольшее распространение получили мембраны из ацетилцеллюлозы (марок УАМ для ультрафильтрации и МГА для гиперфильтрации). Они устойчивы при давлениях до 10 МПа (МГА), температурах до 30°C в диапазоне рН 3-8. При 50°C эти мембраны разрушаются. Производительность мембран – от 29 до 1730л/(м<sup>2</sup>-сут).



*Рис.4.4. Схема механизма обратного осмоса*

Гипер- и ультрафильтрационные аппараты представляют собой устройства, состоящие из набора мембранных элементов и приспособлений, обеспечивающих их работу. Аппараты подразделяются по виду мембранных элементов (рис.4.5).



Схемы мембранных элементов:

- а)- плоскокамерный; б)- трубчатый; в)- рулонный; г)- в виде полого волокна;  
 1- мембранный элемент; 2- мембрана; 3- турбулизатор; 4- полое волокно;  
 ОВ- очищенная вода; ИВ- исходная вода

*Рис.4.5. Некоторые схемы мембранных элементов*

Аппараты фильтр-прессного типа (например, обратноосмотическая установка УРЖ-500) с плоскокамерными фильтрующими элементами имеют удельную площадь поверхности мембран  $60-300 \text{ м}^2$  на  $1 \text{ м}^3$  объема аппарата. Они надежны в эксплуатации, позволяют легко производить замену мембран и не предъявляют жестких требований к содержанию взвешенных веществ в обрабатываемой воде.

Более дорогие аппараты рулонного типа (например, обратноосмотическая установка УРЖ-1200) имеют удельную площадь поверхности мембран  $300-800 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Смена мембранных элементов осуществляется легко. Однако необходима тщательная очистка исходной воды от коллоидных и взвешенных веществ.

Удельная площадь поверхности мембран в аппаратах с трубчатыми элементами –  $100-200 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Мембранные элементы выполнены из пористых трубок (пластмассовых, керамических, металлических) диаметром 6-30 мм. Аппараты просты по конструкции и позволяют проводить интенсивную промывку мембранной поверхности. Недостаток аппаратов – невозможность замены мембран в отдельных элементах.

Аппараты с полыми волокнами состоят из полимерных трубок диаметром 50-200 мкм (внутренний диаметр 30-120 мкм), помещенных в напорный корпус. Волокна собираются в пучки длиной 2-3 м и располагаются линейно или U-образно. Концы волокон с помощью эпоксидной пробки выведены в торцевую сторону аппарата. Конструктивно аппараты выполняются двух типов: с подачей обрабатываемой воды в полость волокна и с подачей к поверхности волокон. Эти аппараты имеют наибольшую рабочую поверхность мембран – до  $20000 \text{ м}^2/\text{м}^3$ . Недостатки аппаратов – необходимость тщательной очистки подаваемой воды от взвешенных веществ и

трудность обнаружения и замены поврежденных волокон.

Кроме мембранных аппаратов, в состав установок входят насосы и фильтры. Применяют поршневые, винтовые и центробежные насосы, а при небольшой производительности – насосы-дозаторы марки НД. Если насос создает пульсирующий поток, в установке предусматривают демпфер (например, емкость, заполненную водой). Для предварительной фильтрации воды используют песчаные, сетчатые, целлюлозные и другие фильтры.

Обратный осмос эффективен для очистки сточных вод от соединений с молекулярной массой до 500, при этом задерживается большая часть низкомолекулярных органических соединений. Для очистки растворов от олигомеров и полимеров с молекулярной массой до 300000 рекомендуется ультрафильтрация. Для очистки растворов от коллоидных взвесей, полимеров с массой выше 300000-500000 целесообразна микрофильтрация.

Достоинствами методов обратного осмоса и ультрафильтрации являются: возможность очистки сточных вод до требований ПДК; возврат до 60 % очищенной воды в оборотный цикл; возможность утилизации ценных металлов; возможность очистки от комплексных ионов. Недостатками же методов являются: необходимость предварительной фильтрации сточных вод; дефицитность и дороговизна мембран; сложность эксплуатации и высокие требования к герметичности установок; высокие капитальные затраты; чувствительность мембран к изменению параметров очищаемых стоков.

#### **4.3.4. Электродиализ**

Электродиализ – это направленный перенос ионов под действием постоянного электрического тока через размещенные в электролите мембраны, содержащие заряженные ионообменные группы (**ионообменные мембраны**). В отличие от фильтрационных мембран, они являются непористыми, а движущей силой процесса является не приложенное давление, а подаваемое на электролизер напряжение. Наиболее широкое применение нашли гетерогенные мембраны. Их получают смешением порошка соответствующей ионообменной смолы с порошком термопласта (обычно полиэтилена) и горячего вальцевания полученной смеси. Формование мембран проводят при 130-150°C с одновременным армированием капроновой или лавсановой тканью. По этой методике изготавливают, в частности, отечественные катионитовые мембраны МК-40, МК-41 (соответственно на основе ионитов КУ-2 и КФ-1) и анионитовые мембраны МА-40, МА-41 (на основе ионитов ЭДЭ-10П и АВ-17). Эти мембраны обладают повышенной механической

прочностью и химической стойкостью и могут применяться при электродиализе среднещелочных и среднекислых растворов. Разработаны и кислотостойкие гомогенные мембраны МК-100, МА-100 и др.

Благодаря процессу электродиализа возможно разделение ионных растворов на два потока – обессоленный и концентрированный. Электродиализатор разделен чередующимися катионитовыми и анионитовыми мембранами, образующими камеры концентрирования и обессоливания. Разделение электролита на два потока происходит вследствие селективности мембран: анионитовые мембраны задерживают катионы раствора, катионитовые – задерживают анионы. Через крайние электродные камеры пропускают индифферентный электролит (например, раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ). Это позволяет предотвратить нежелательные электродные процессы (на катоде – образование губчатого металла, способного впоследствии разрушить мембрану; на инертном аноде – выделение токсичного хлора – в том случае, если обрабатываемая вода содержит хлорид-ион). Упрощенная поясняющая схема электродиализа приведена на рис. 4.6.

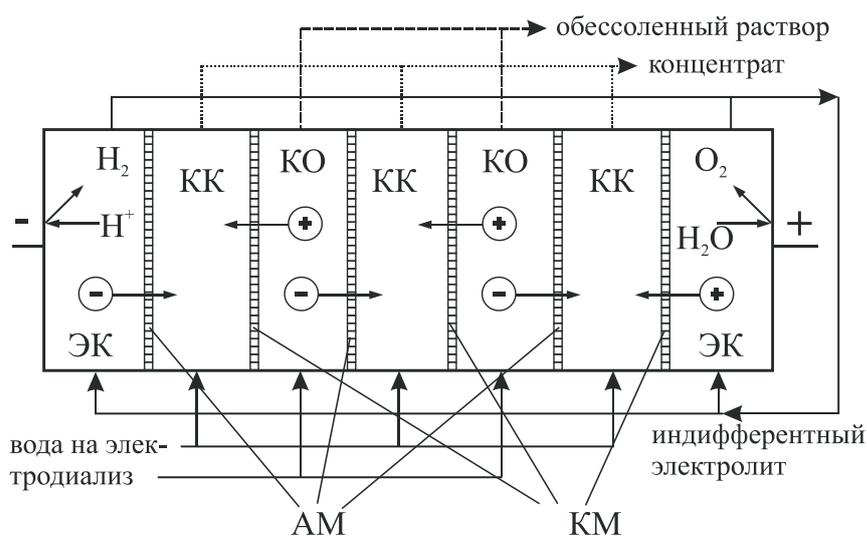


Рис.4.6. Схема электродиализа.

*КК* – камера концентрирования, *КО* – камера обессоливания,

Электродиализ применяется для опреснения соленых и солоноватых вод, морской воды, для обессоливания воды для технологических нужд, для очистки и разделения различных веществ и т.д.

#### 4.3.5. Прочие методы очистки

**Сорбция** – это процесс поглощения вещества из окружающей среды (газовой или жидкой) **сорбентом** (твердым телом или жидкостью). Поглощаемое вещество называется **сорбатом**. Различают основные разновидности сорбции;

- абсорбцию (поглощение вещества всей массой жидкого сорбента);
- адсорбцию (поглощение вещества поверхностным слоем твердого или жидкого сорбента).

Сорбция, сопровождаемая химическим взаимодействием сорбента с поглощаемым веществом, называется **хемосорбцией**.

Далее речь пойдет об адсорбции из жидкой среды на твердых сорбентах. Растворенное вещество переходит из раствора на поверхность сорбента под действием силового поля поверхности. Молекулы растворенного вещества могут взаимодействовать как с молекулами (атомами) поверхности сорбента, так и с молекулами воды в растворе. Разность этих двух сил межмолекулярного взаимодействия и есть та сила, с которой удерживается извлеченное из раствора вещество на поверхности сорбента.

Сорбентами могут служить различные искусственные и природные пористые материалы: зола, коксовая мелочь, торф, силикагель, алюмогель, активные глины и др. Наиболее широко применяют активные (активированные) угли различных марок. Они имеют пористость 60-75 %, насыпную плотность 260-600 кг/м<sup>3</sup> и удельную поверхность 260-600 м<sup>2</sup>/г.

Пористая структура активных углей представляет сочетание макро-, мезо- и микропор. Макропоры имеют размер (эквивалентный диаметр) более 200 нм, удельную поверхность лишь до 2 м<sup>2</sup>/г и выполняют в сорбенте роль транспортных каналов для жидкости. Мезопоры (переходные поры) имеют размер 3-200 нм и удельную поверхность до 400 м<sup>2</sup>/г. В них образуется молекулярный слой адсорбированного вещества. В микропорах же с размером менее 3 нм происходит объемное заполнение сорбатом.

Активные угли хорошо сорбируют органические вещества (исключая те, что имеют высокую энергию гидратации, например, низшие одноатомные спирты) и плохо сорбируют аммиак и воду.

На этом свойстве активных углей основано их применение для улавливания ценных органических растворителей, очистки водных растворов от органических веществ, в противогазах, фильтрах для очистки воды, для помощи при пищевых отравлениях и т.д.

Активные угли марок БАУ, АГ-3, АГ-5, АР-3 используют в сорбционных фильтрах предочистки перед ионообменными фильтрами

для удаления из сточных вод ПАВ. В свою очередь, перед сорбционным фильтром вода должна быть очищена от взвесей, эмульгированных масел и смол.

Предлагается использовать активные угли и другие сорбенты (цеолиты, глину, каолин, лигнин и др.) для очистки воды от тяжелых металлов. Механизм сорбции в этих случаях разнообразен. Если используют цеолиты, глину, каолин, проявляются не только сорбционные, но и ионообменные свойства сорбента. Очистка воды от Cr (VI) с помощью лигнина основана как на сорбционных, так и на восстановительных свойствах этого материала. Активный уголь, предварительно активированный тиолтриазином, приобретает способность сорбировать тяжелые металлы вследствие образования металлорганических комплексов в порах сорбента.

Активные угли являются дорогими сорбентами, их стоимость составляет 30-35 % от стоимости очистки. Поэтому целесообразна регенерация сорбента путем десорбции поглощенных сорбентом веществ. Она может быть проведена экстрагированием сорбата специально подобранным органическим растворителем, отгонкой сорбата с перегретым водяным паром и другими методами. Во многих случаях при этом регенерируется и сорбат.

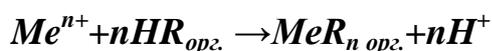
**Экстракция** – извлечение одного или нескольких компонентов из растворов или твердых тел с помощью избирательных растворителей – экстрагентов. В процессе жидкостной экстракции участвуют две взаимно нерастворимые (или ограниченно растворимые) жидкие фазы, между которыми распределяется экстрагируемое вещество, В результате получается экстракт – раствор извлекаемого компонента в экстрагенте и рафинат – остаточный исходный раствор (например, очищенная сточная вода).

Экстракт и рафинат отделяют друг от друга отстаиванием, центрифугированием или другим способом. Затем экстрагированное вещество извлекают из экстракта (реэкстракцией другим растворителем, выпариванием, дистилляцией, химическим осаждением).

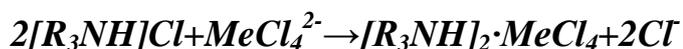
Рафинат частично загрязняется экстрагентом, что создает проблемы при сбросе сточных вод.

Известны три основных варианта извлечения металлов из сточных вод переводом их из водной фазы в органическую:

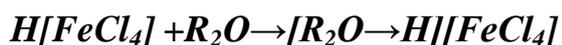
- катионообменная экстракция (обмен катиона металла на катион экстрагента):



- анионообменная экстракция (обмен металлсодержащих анионов на анион кислоты в экстрагенте):



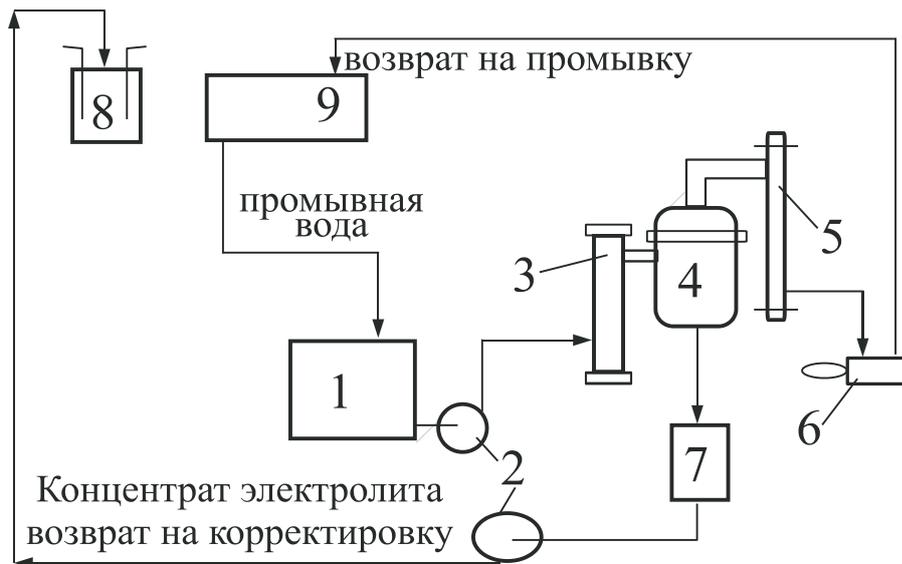
- координационная экстракция с образованием комплексного соединения:



В первых двух случаях экстрагент является жидким ионитом.

В качестве экстрагентов используют трибутилфталат, алкилфосфорные кислоты, жирные и нафтеновые кислоты, амины и оксиды аминов и другие соединения. Экстракция может быть экономически выгодна, если стоимость извлекаемых веществ компенсирует все затраты на его проведение. По этой причине экстракцию применяют в гидрометаллургии для извлечения драгоценных, редких, цветных металлов. Для каждого вещества существует концентрационный предел рентабельности извлечения его из сточных вод. В общем случае можно считать, что большинство веществ при концентрации выше 3-4 г/л рациональнее извлекать экстракцией, чем адсорбцией. При концентрациях менее 1 г/л экстракцию следует применять только в особых случаях.

Принципиально возможно отделить загрязнения, содержащиеся в сточных водах, **выпариванием**. При этом можно получить чистую воду (конденсат) и твердый осадок, занимающий очень малый объем, что снижает затраты на его транспортировку и захоронение. Ясно, однако, что такая переработка сточной воды исключительно энергоемка. Реально метод выпаривания нашел применение в основном в системах обработки концентрированных промывных вод гальванических производств, причем целью выпаривания является не получение твердого продукта, а увеличение концентрации компонентов в промывной воде до их содержания в ванне покрытия. В этом случае промывную воду можно вернуть в ванну покрытия (например, хромирования или никелирования) и сделать технологию нанесения покрытия почти безотходной. Затраты на проведение процесса окупаются за счет экономии возвращаемых химикатов и экономии химикатов на обезвреживание стоков. Принципиальная схема установки приведена на рис.4.7.



*Рис.4.7. Принципиальная схема выпаривания промывной воды : 1 – сборник промывной воды; 2 – насос; 3,4,5 – вакуум –выпарная установка (3 – испаритель, 4 – сепаратор, 5 – холодильник); 6 – вакуумный насос; 7 – сборник концентрированного регенерированного раствора; 8 – ванна нанесения покрытия; 9 – ванна многоступенчатой промывки*

*Приложение. Методы анализа загрязняющих веществ*

Метод	Образец	Оборудование	Цена, \$	Относительная селективность	Продолжительность, ч	Чувствительность, %	Точность анализа, %	Анализируемые компоненты
Гравиметрия	т-ж-г	Стандартное лабораторное	200	Хорошая	1—2	0,1-1 г 1-10 мкг	0,005-0,01 0,1	Основные компоненты
Титрование	т-ж-г	То же	200	То же	0,25-0,5	10 <sup>2</sup> моль/л 10-5 моль/л 10 <sup>-6</sup> —10 <sup>-7</sup> моль/л	0,01 0,1 0,2-1,0	Основные и полумикрокомпоненты
Спектрофотометрия в видимой части	т-г	Колориметр; спектрофотометр	200 800-3 000	Удовлетворительная	0,5-1,0	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> 5-10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-6</sup>	1-5 5-10	Полумикро- и микрокомпоненты (следы металлов)
Ультрафиолетовая спектрофотометрия	т-ж-г	УФ-спектрофотометр	3000	То же	0,5-1,0	10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> 5-10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>	1-5 5-10 (0,1)	Полумикро- и микрокомпоненты для хромифоров и органических соединений
Пламенная эмиссионная спектроскопия (ПЭС)	т-ж	Пламенный фотометр и спектрофотометр	800 3 000- 5000	Хорошая	0,25-0,5	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>	0,5-3 5-10	Микрокомпоненты для щелочных, щелочноземельных и некоторых переходных металлов
Атомно-абсорбционная спектроскопия (ААС)	т-ж	АА-спектрофотометр	4 000- 9 000	Прекрасная	0,25-0,5	10 <sup>-5</sup> -10 <sup>-3</sup> 10 <sup>-7</sup> -10 <sup>-5</sup>	0,5-3 5-10	Микрокомпоненты для переходных и некоторых полуметаллов
Газовая хроматография	ж-г	Газовый хроматограф	3 500 - 5 000	То же	0,25-0,5	Основной компонент 1-2 0,1-1 0,01-0,1 10 <sup>-3</sup> -10 <sup>-2</sup> 10 <sup>-3</sup>	0,1 0,2-0,5 0,5-1, 0 1-5 5-10 10	От основных до микрокомпонентов; органические и металлоорганические соединения

Метод	Образец	Оборудование	Цена, \$	Относительная селективность	Продолжительность, ч	Чувствительность, %	Точность анализа, %	Анализируемые компоненты
Рентгенофлуоресцентная спектроскопия	т-ж	РФ-спектрометр	50 000	Хорошая	0,25-0,5	$10^{-3}$ - $2 \cdot 10^{-2}$	1-2	Полумикрокомпоненты для элементов в почвах
Жидкостная хроматография	т-ж	Жидкостной хроматограф под высоким давлением	6 000—8 000	То же	0,5-1	$10^{-7}$ - $10^{-4}$	2-20	Микрокомпоненты в основном для органических веществ
Полярография	ж	Многофункциональный полярограф	10000		0,25-0,5	$10^{-3}$ - $10^{-2}$ $10^{-5}$ - $10^{-3}$	1-2 3	Полумикро- и микрокомпоненты; органические вещества и многие элементы
Инфракрасная спектроскопия	т-ж-г	Инфракрасный спектрометр	3000-15000	Удовлетворительная	0,5-2,0	Основной компонент $10^{-3}$ - $10^{-2}$	5	Основные и микрокомпоненты; газы и органические вещества
Микробиология	т-ж	Микробиологическое оборудование	3000	То же	12	$5 \cdot 10^{-7}$ - $10^{-10}$	5-10 20	Микрокомпоненты, организмы и следы металлов
Вольтамперометрия с отслаиванием анода	ж	Импульсный полярограф постоянного тока	2500	Хорошая	0,25-0,5	$10^{-3}$ - $10^{-2}$ $10^{-5}$ - $10^{-3}$ $10^{-7}$	1-2 3 5	Микрокомпоненты (следы металлов: Ag, Bi, Cd, Fe, In, Pb, Sb, Sn, Zn)
Спектрофлуориметрия	т-ж	Регистрирующий спектрофлуориметр	7000	Хорошая	0,5-1,0	$10^{-7}$ - $10^{-3}$	0,5-10	Микрокомпоненты для органических и неорганических примесей

## Глоссарий

**Абиогенный процесс** – процесс, происходящий без участия живых организмов.

**Адаптация** (лат. *adaptatio* – приспособление) – совокупность морфологических и физиологических, популяционных свойств живых организмов, обеспечивающих возможность устойчивого выживания в конкретных условиях среды.

**Активный ил** – ил, осадок, образующийся при биологической очистке сточных вод в аэротенках, содержащий большое количество специальных микроорганизмов, интенсивно окисляющих органические вещества.

**Антропогенное воздействие** – любой вид хозяйственной деятельности человека в его отношении к природе.

**Аэробы** – (от греч. *aer* – воздух и *bios* – жизнь) – организмы, которые могут существовать только при наличии свободного молекулярного кислорода.

**Биоаккумуляция** – процесс накопления химиката в тканях живых организмов за счет процессов питания и проникновения химиката иными путями (через покровные ткани, с вдыхаемым воздухом и т. д.).

**Биогенные элементы** – химические элементы, обязательно входящие в состав живых организмов (азот, углерод, фосфор, сера, кислород).

**Биологические системы** – совокупность взаимосвязанных и взаимодействующих живых элементов различной сложности от клеток до экосистем. Обладают свойствами целостности, относительной устойчивости и адаптируемостью к условиям внешней среды. Относятся к открытым системам, условием существования которых является обмен энергией, веществом и информацией с внешней средой.

**Биосфера** – область существования живых организмов, охватывающая нижнюю часть атмосферы, всю гидросферу, поверхность суши и верхнюю часть литосферы.

**Биота** – исторически сложившаяся совокупность всех живых организмов, обитающих на какой – либо крупной территории. Биота Земли включает все живые организмы, населяющие планету (их численность оценивается величиной  $10^{27}$  особей). Общая биомасса биоты («живое вещество») в сухой массе оценивается величиной  $(1.8-2.5) \cdot 10^{12}$  т.

**Буферные свойства почвы** – (от англ. *buffer* – смягчающий толчки) – способность почвы сохранять неизменными свои основные

характеристики (рН, окислительный потенциал и др.) при различных внешних воздействиях.

**Взвеси** – дисперсные системы, в которых частицы твердого вещества или капли жидкости более или менее равномерно распределены в объеме жидкой среды.

**Гем** – комплексное соединение порфирина с двухвалентным железом. Входит в состав сложных белков – гемопротейдов (гемоглобина, цитохромы и др.).

**Гормон** – биологически активное вещество, вырабатываемое в организме специализированными клетками, тканями или органами и оказывающее целенаправленное действие на другие органы и ткани. Гормоны участвуют в процессах роста, развития и размножения.

**Иониты (ионообменные смолы)** – высокомолекулярные соединения, состоящие из матрицы – углеводородной полимерной части, фиксированных положительно или отрицательно заряженных ионов, соединенных с матрицей ковалентными связями, и подвижных противоионов, заряд которых компенсирует заряд фиксированных ионов. Противоионы ионита – анионы или катионы, могут обмениваться на противоионы, находящиеся в растворе. Обмен представляет собой стехиометрический процесс. Иониты, содержащие положительно заряженные фиксированные ионы, называют **анионитами**, отрицательно заряженные фиксированные ионы – **катионитами**.

**Загрязнение** – привнесение в природную среду или возникновение новых, обычно не характерных для нее физических, химических или биологических веществ и агентов, оказывающих вредное воздействие на человека, флору, фауну и на материалы.

**Загрязняющее вещество** – вещество, присутствующее в тех или иных объектах природной или окружающей человека среды в количествах, превышающих его естественные (фоновые) содержания, и проявляющее себя в воздействии на человека, биосферу и материалы.

**Земля** – третья от Солнца планета системы, самая крупная из каменных планет. Расстояние от Солнца  $1.5 \cdot 10^8$  км, диаметр 12 756 км, масса  $5.5 \cdot 10^{24}$  т, атмосфера состоит преимущественно из азота (~78%) и кислорода (~21%), продолжительность суток 23 часа 56 минут (звездные), 24 часа (солнечные), продолжительность года (период обращения) 365.25 солнечных суток.

**Канцерогенное действие** проявляется в индукции опухолевого роста, бесконтрольного размножения клеток, что приводит к возникновению различных форм рака.

**Климат** (от греч. *klimatos* – наклон; древние греки связывали различия климата с наклоном солнечных лучей к земной поверхности) –

многолетний статистический режим погоды, характерный для данной местности с ее географическим положением.

**Кислотный дождь** – дождь, водородный показатель которого рН меньше 5.6.

**Магнификация экологическая (биоумножение)** – увеличение содержания химиката в организмах определенной экосистемы при переходе от низших трофических уровней к высшим.

**Метаболизм** (от греч. *metabole* –перемена, превращение) – в узком смысле промежуточный обмен, охватывающий всю совокупность реакций, главным образом ферментативных, протекающих в клетках и обеспечивающих как расщепление сложных соединений, так и их синтез и взаимопревращение.

**Модель** – условное представление объекта или процесса. Модель математическая представляет собой совокупность уравнений, записанных в том или ином приближении, вместе с краевыми условиями и алгоритмом численного решения.

**Метатенк** (от греч. *meta* – после, за и англ. *tank* – резервуар) – искусственное сооружение в виде большого резервуара для обезвреживания осадков, выделяемых при биологической очистке сточных вод с помощью микроорганизмов без доступа воздуха.

**Микроорганизмы** или **микробы** – мельчайшие организмы, различимые только под микроскопом.

**Мониторинг состояния окружающей среды** – система регулярных длительных наблюдений в пространстве и времени, дающая информацию о состоянии окружающей среды.

**Мутагенное действие** – действие на организм химического соединения, следствием которого является мутация.

**Мутация** – изменение в первичной структуре ДНК, проявляющееся наследственно, закрепленное утратой или изменением какого – либо признака или группы признаков.

**Окружающая среда (среда обитания)** – часть природной среды, от которой непосредственно зависят условия существования человека и на которую он воздействует прямо или опосредованно. Включает все тела и явления, с которыми человек находится в прямых или косвенных взаимоотношениях.

**Паразитизм** –форма межвидовых отношений, характеризующаяся односторонним использованием одним живым организмом другого в качестве пищи и среды обитания.

**Пестициды** (от лат. *pestis*- зараза и *caedere* – убивать) – химические вещества, используемые для борьбы с вредителями и болезнями растений, сорняками, а также с экопаразитами домашних животных, переносчиками заболеваний.

**Природная среда** – часть природы, не испытывающая непосредственного воздействия со стороны человека. Параметры ее определяются естественными абиотическими (климат, свет, осадки и др.) и биотическими факторами.

**Простетическая группа** – органическое соединение небелковой природы, входящее в состав сложных белков (протеидов), например, гем, биотин, рибофлавин и др.

**Сапрофиты** – растения, грибы, питающиеся органическими веществами отмерших организмов или выделениями животных.

**Синергический эффект** (от греч. *synergia*-сотрудничество) – свойство сложных систем, возникающее при неравновесных процессах, когда результат взаимодействия не является простой суммой отдельных воздействий, а порождает качественно новые результаты, зависящие от всей совокупности воздействий и взаимодействий, в частности усиление губительного действия на организм нескольких токсических веществ.

**Солнце** – звезда с радиусом около  $6,96 \cdot 10^5$  км и массой примерно  $1,99 \cdot 10^{32}$  кг. Среднее расстояние от Земли до Солнца составляет  $1,5 \cdot 10^8$  км. Состоит из водорода (75%) и гелия (25%). Температура Солнца изменяется от  $5 \cdot 10^6$  К в центре до  $5,8 \cdot 10^3$  К на поверхности. На Солнце постоянно идет процесс термоядерного превращения водорода в гелий, в результате которого выделяется энергия. Поверхность Солнца (фотосфера) является зернистой, т. е. состоит из гранул. Солнечная грануляция обусловлена конвективными потоками плазмы, выталкивающими "пузыри" из глубин светила. Исчезающие и появляющиеся темные участки – солнечные пятна, гигантские струи выбрасываемых газов – протуберанцы. Иногда резко увеличивается яркость небольшой части солнечного диска, и происходит вспышка. Солнце будет светить еще около 7 млрд лет, пока весь водород не превратится в гелий. Тогда звезда вздуется, превратившись в красного гиганта, а затем сбросит наружные слои и станет белым карликом.

**Сток** – любой процесс удаления химических соединений, взвешенных частиц или радикалов из данного резервуара в результате любых физико – химических процессов, осаждения или переноса.

**Стресс** (англ., *stress* –напряжение) – совокупность защитных физиологических реакций в организме в ответ на воздействие неблагоприятных факторов: холода, голода, психических и физических травм, загрязнения окружающей среды.

**Токсичность** – ядовитость – свойство химических соединений оказывать вредное или даже летальное действие на организмы.

**Трофическая цепь** (от греч. *trophe*- питание) – взаимоотношения между организмами, через которые в экосистеме происходит

трансформация вещества и энергии. Цепь, в которой каждое предыдущее звено служит пищей для последующего.

**Тяжелые металлы** – химические элементы с атомной массой свыше 50 а.е.м.: свинец, кадмий, ртуть, молибден, марганец, олово, титан, кобальт, медь, ванадий и др.

**Фоновый уровень** – уровень концентрации химического вещества, характерный для районов, не подверженных непосредственному влиянию человеческой деятельности, и обусловленный деятельностью местных природных источников.

**Экотоксикант** – устойчивое (персистентное) в условиях окружающей среды токсическое вещество, способное накапливаться в тканях живых организмов (в исходном или измененном в результате метаболизма виде) и передаваться от низших звеньев пищевой цепи к высшим. К типичным экотоксикантам относятся бифенилы, дибензо-*n*-диоксины, диметилртуть.

**Электромагнитный спектр** – совокупность гамма-лучей ( $<10^{-9}$  см), рентгеновских лучей ( $10^{-9}$ - $10^{-6}$  см), ультрафиолетовой радиации ( $3 \cdot 10^{-6}$ - $10^{-5}$  см), видимого света ( $3 \cdot 10^{-5}$ - $10^{-4}$  см), инфракрасной радиации ( $10^{-4}$ - $10^{-1}$  см) и радиоволн ( $1$ - $10^5$  см).

## *Литература*

1. В. А. Исидоров. Экологическая химия: Учебное пособие для вузов. – СПб: Химиздат, 2001. –304 с.
2. Экологическая химия:/ Под ред. Ф. Корте. – М.: Мир, 1997. – 396с.
3. В. Я. Хентов. Химия окружающей среды для технических вузов. – Ростов-на-Дону.: Феникс, 2005.-142 с.
4. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. – М.: Мир, 1997. – 232 с.
5. Словарь-минимум экологических терминов и понятий. Учебное пособие. Под общей редакцией чл.-корр. РАЕН Г.В. Козьмина.- Обнинск: ИАТЭ, 1998.-38 с.
6. Химия окружающей среды. / Под ред. Дж. О. М. Бокриса. – М.: Химия, 1982. – 672 с.
7. Н. В. Гусакова. Химия окружающей среды. – Ростов-на-Дону.: Феникс, 2005.-185 с.
8. Ф. Даниэльс, Р. Олберти. Физическая химия. – М.: Мир, 1978. – 645с.
9. Ю.А. Золотов, В. М. Иванов, В.Г. Амелин. Химические тест-методы анализа.-М.: Едиториал УРСС, 2002. – 304 с.
10. Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс. Введение в химию окружающей среды. –М.: Мир, 1999. –271 с.
11. Экологический мониторинг: Учебно-методическое пособие/Под ред. Т. Я. Ашихминой. М.: Академический Проект, 2005. –416 с.
12. В. П. Васильев. Аналитическая химия. Физико – химические методы анализа. М.: Дрофа, 2003. – 384 с.
13. Электороаналитические методы в контроле окружающей среды. /Под ред. Е. Я. Неймана./ –М.: Химия, 1990. –240 с.
14. Голубкина Н. А., Шамина М. А. Лабораторный практикум по экологии. – М.: ФОРУМ: ИНФРА – М, 2003. – 56 с.
15. Экологические основы природопользования: / Под ред. Ю. М. Соломенцева. – М.: Высш. Шк., 2002. – 253 с.
16. А. С. Орлов, О. С. Безуглова. Биогеохимия. Учебник для студентов вузов. –Ростов н/Д: «Феникс», 2000. – 320с.
17. Ю. А. Карпов, А. П. Савостин. Методы пробоотбора и пробоподготовки. –М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2003. –243с.
18. Е.Н. Дорохова, Г.В. Прохорова. Аналитическая химия. Физико – химические методы анализа. М.: Высш. Шк., 1991.
19. Артеменко А. И., Тикунова И. В., Ануфриев Е. К. Практикум по органической химии. – М.: Высш. шк., 2001. – 187 с.
20. Нифантьев Э.Е., Парамонова Н. Г. Основы прикладной химии. – М.: Гуманит. Изд. Центр ВЛАДОС, 2002. – 144 с.

21. Русин Т. Г. Физико – химические методы анализа в агрохимии. – М.: Агропромиздат, 1980. – 303 с.
22. Бримблкумб. П. Состав и химия атмосферы. – М.: Мир, 1988. – 352с.
23. Физико – химические методы исследования почв. / Под ред. Н. Г. Зырина, Д.С.Орлова – М.: Изд. МГУ., 1980. – 382 с.
24. В. А. Исидоров Введение в химическую экотоксикологию: Учеб. Пособие. –СПб: Химиздат, 1999. –144с.
25. И. М. Кутырин. Охрана воздуха и поверхностных вод от загрязнения. М.: Наука, 1980. – 86 с.
26. Дж. Митчел, Д. Смит. Акватметрия. /Под ред. Ф. Б. Шермана- М.: Химия, 1980. – 600с.
27. Кондратьев К. Я. Антропогенные воздействия на слой озона. Обзор новых результатов. М.: ВИНТИ, 1989. – 120 с.
28. Добровольский В. В. Основы биохимии. М.: Высш. Шк., 1998. – 413 с.
29. Н. М. Кузьменок, Е. А. Стрельцов, А. И. Кумачев. Экология на уроках химии.- Мн.:Изд. ООО «Красикопринт», 1996.-208 с.
30. А. С. Гринин, В. Н. Новиков. Промышленные и бытовые отходы: Хранение, утилизация, переработка.- М.: ФАИР-ПРЕСС, 2002.- 336с.
31. У. Слейбо, Т. Персонс. Общая химия. – М.: Мир, 1979. – 550 с.
32. Медицинская микробиология. /Под ред. акад. РАМН В. И. Покровского и проф. О. К. Поздеева. М.:ГЭОТАР Медицина.1999.
33. Ю. П. Хранилов. Экология и гальванотехника: проблемы и решения.- Киров: изд. ВятГТУ, 2000,- 97 с.
34. И. И. Грандберг. Органическая химия: Учеб. для студ. вузов, обучающихся по агроном. спец. – 4-е изд., перераб. и доп.- М.: Дрофа, 2001. –672 с.
35. Экология и питание. /В.А. Лисовский, З. Я. Зандукели, И. М. Мухин, Ю. А. Грухин, О. Д. Голощапов, А. Н. Мироненико.-СПб.: Лениздат, 1998.-254 с.
36. Машковский М. Д. Лекарственные средства. В двух частях. Ч. II. – 12-е изд., перераб. и доп. – М.:Медицина, 1993. – 688 с.
37. Сельскохозяйственный энциклопедический словарь. — М.: Советская Энциклопедия, 1989. – 574 с.
38. М. Мулдер. Введение в мембранную технологию.- М.: Мир, 1999. – 513 с.

## Оглавление

<i>Введение</i> .....	2
<i>Раздел 1. Основные понятия экологической химии</i> .....	4
1.1. <i>Определение основных понятий</i> .....	4
1.2. <i>Основные контролируемые параметры и нормирование загрязнений окружающей среды</i> .....	7
<i>Раздел 2. Экохимические процессы. Основные загрязняющие компоненты, источники их поступления в окружающую среду</i> .....	10
2.1. <i>Газовый состав воздушной среды и основные загрязняющие компоненты</i> .....	10
2.2. <i>Химические реакции в атмосфере</i> .....	14
2.2.1. <i>Реакции, протекающие в нижних слоях атмосферы</i> .....	14
2.2.2. <i>Фотохимические реакции</i> .....	16
2.2.3. <i>Химические реакции, контролирующие содержание водяных паров в атмосфере</i> .....	17
2.2.4. <i>Реакции с участием оксидов азота, оксидов углерода и метана</i> .....	17
2.2.5. <i>Химические реакции, протекающие с участием соединений серы</i> .....	18
2.3. <i>Кислотные выбросы</i> .....	19
2.4. <i>Долговременные глобальные следствия антропогенной эмиссии газов в атмосферу</i> .....	21
2.5. <i>Экохимические процессы</i> .....	26
2.5.1. <i>Кислород. Цикл кислорода</i> .....	26
2.5.2. <i>Азот. Цикл азота. Оксиды азота и нитраты</i> .....	28
2.5.3. <i>Углерод. Цикл углерода</i> .....	33
2.6.4. <i>Сера. Круговорот серы</i> .....	34
2.7. <i>Гидросфера. Круговорот воды. Основные загрязняющие вещества, способы их оценки</i> .....	36
2.7.1. <i>Оценка загрязненности воды</i> .....	38

2.8. Органические вещества в воде.....	41
2.8.1. Вещества, разрушаемые микроорганизмами, изменяющие состояние воды.....	41
2.8.2. Устойчивые вещества в воде.....	43
2.8.3. Поверхностно-активные вещества в воде.....	45
2.9. Неорганические вещества в воде.....	47
2.9.1. Ионы, поступающие из минеральных солей и удобрений.....	47
2.9.2. Тяжелые металлы.....	49
2.10. Почвы. Средний химический состав почв. Основные загрязняющие компоненты.....	54
2.10. 1. Пестициды в почве.....	57
2.11. Загрязняющие вещества в продуктах питания.....	62
2.11.1. Нежелательные природные составляющие.....	62
2. 11. 2. Антропогенные загрязнения.....	64
2.11. 3. Влияние обработки пищевых продуктов.....	68
2.11.4. Консервирование и упаковка продуктов.....	72
Раздел 3. Органические соединения в организме человека и окружающей среде.....	75
3.1. Метан как глобальный загрязнитель. Природный газ – топливо и сырье.....	75
3.2. Биологическая конверсия органических отходов.....	82
3.3 Нефть в хозяйственной деятельности человека и окружающей среде.....	86
3.4. Нефть как загрязнитель природной среды.....	91
3.5 Источники углеводородного сырья в будущем.....	95
3.6. Высокомолекулярные соединения.....	98
3.7. Фреоны и галоны в атмосфере планеты.....	102
3.8. Хлорароматические соединения как глобальные загрязнители.....	104
3. 9. Предельные одноатомные спирты.....	111
3. 10. Использование макроциклических полиэфиров в охране окружающей среды.....	113
3.11. Поверхностно-активные вещества в быту и окружающей среде.....	116
3. 12. Проблема дефицита жиров и пути ее решения.....	118
3.13.Азотсодержащие органические соединения: функции, получение, экологические проблемы.....	120

<i>3.14. Органические молекулы против болезней человека.....</i>	<i>124</i>
<i>Раздел 4. Мониторинг поллютантов и очистка от них.....</i>	<i>129</i>
<i>4.1. Классификация методов анализа загрязняющих веществ.....</i>	<i>129</i>
<i>4.2. Методы очистки .....</i>	<i>133</i>
<i>4.2.1. Основные методы очистки воздушной среды.....</i>	<i>133</i>
<i>4. 3. Методы очистки воды.....</i>	<i>136</i>
<i>4.3.1. Биологические методы очистки воды.....</i>	<i>136</i>
<i>4. 3. 2. Очистка питьевой воды.....</i>	<i>139</i>
<i>4. 3. 3. Мембранные методы очистки: гиперфльтрация (обратный осмос) и ультрафльтрация.....</i>	<i>141</i>
<i>4.3.4. Электродиализ.....</i>	<i>145</i>
<i>4.3.5. Прочие методы очистки.....</i>	<i>147</i>
<i>Приложение .....</i>	<i>151</i>
<i>Глоссарий.....</i>	<i>153</i>
<i>Литература .....</i>	<i>158</i>