Федеральное агентство по образованию
ИРКУТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Географический факультет

Е. А. Зилов

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

Иркутск 2006

УДК 504.054(075.8) 574 (075.8)
ББК 20.1я73
З–61

ISBN 5-9624-0091-7

Рецензенты: проф., д-р техн. наук С. С. Тимофеева,
доц., канд. биол. наук И. И. Тупицын

З–61 **Зилов, Е. А.**
Химия окружающей среды : учеб. пособие / Е. А. Зилов.
– Иркутск : Иркут. ун-т, 2006. – 148 с.

Проблемы химии окружающей среды рассматриваются на фоне описания природных геохимических и биогеохимических процессов. Приводятся современные взгляды на происхождение химических элементов, возникновение Земли и ее биосферы, элементный состав ядра, мантии, литосферы, гидросферы, атмосферы и биосферы, биогеохимические циклы ключевых для жизни элементов. Охарактеризованы главные загрязняющие вещества (углеводороды, тяжелые металлы, пестициды, детергенты), пути их поступления в окружающую среду и поведение в ней. Кроме токсического загрязнения рассматриваются радиационное загрязнение и последствия загрязнения атмосферы: кислотные дожди, разрушение озонового слоя и парниковый эффект.

Адресовано студентам, аспирантам и специалистам, изучающим вопросы природопользования и охраны окружающей среды.

Библиогр. назв. 142. Ил. 21. Табл. 60

УДК 504.054(075.8) 574 (075.8)
ББК 20.1я73

ISBN 5-9624-0091-7

© Зилов Е. А., 2006
© Иркутский государственный университет, 2006

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение: Что такое химия окружающей среды? 6
1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ 8
Возникновение Вселенной 8
Образование звезд 9
2. ИСТОРИЯ АРЕНЫ ДЕЙСТВИЯ ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 14
Возникновение Солнечной системы 14
Возникновение и история Земли 15
Образование Земли 15
Дифференциация мантии и образование геосфер 17
Эволюция атмосферы 17
Возникновение жизни 18
Критические уровни содержания кислорода в атмосфере 20
Этапы эволюции биосферы 20
3. АРЕНА ДЕЙСТВИЯ 22
Земля 22
Ядро и мантия 24
Земная кора 24
Гидросфера 26
Атмосфера 28
Биосфера 29
4. ПРИРОДНЫЕ ЦИКЛЫ 32
Экзогенный и эндогенный циклы 32
Гидрологический цикл 32
Циклы биогенных элементов 34
5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ 40
Понятие о загрязняющих веществах, типы загрязняющих веществ 40
Загрязнение 41
Природные и антропогенные загрязнения 44
Точечные и диффузные источники загрязнения 46
Виды загрязняющих веществ 46
Норма и патология биосистем 48
Токсикология 49
Биотесты, биотестирование 49
Токсичность 51
Определение ПДК 52
Химическое загрязнение гидросферы 54
Загрязнение бытовыми сточными водами 58
Последствия загрязнения бытовыми сточными водами 59
Эвтрофирование 62
Трофический статус водного объекта 63

Эвтрофирование и сукцессия ... 64
Лимитирующие факторы ... 65
Агенты эвтрофирования ... 65
Стадии эвтрофирования ... 66
Хозяйственные последствия эвтрофирования ... 67
Борьба с эвтрофированием ... 68
Загрязнение углеводородами ... 68
Нефтепродукты ... 68
Источники загрязнения ... 70
Состав нефтяных загрязнений ... 73
Формы нефтяных загрязнений ... 73
Континентальные воды ... 74
Воздействие нефтепродуктов на водные экосистемы ... 74
Полициклические ароматические соединения ... 75
Источники бенз(а)пирена ... 76
Бенз(а)пирен в воде ... 76
Бенз(а)пирен в донных отложениях ... 76
Бенз(а)пирен в планктонных организмах ... 77
Бенз(а)пирен в бентосных организмах ... 77
Разложение бенз(а)пирена морскими микроорганизмами ... 78
Последствия загрязнения бенз(а)пиреном ... 78
Консервативные токсиканты в водных экосистемах ... 79
Загрязнение вод металлами ... 80
Источники поступления ... 80
Токсичность тяжелых металлов ... 83
Мышьяк ... 83
Свинец ... 84
Ртуть ... 85
Болезнь Минамата ... 86
Кадмий ... 89
Болезнь Итай-итай ... 90
Синтетические органические вещества ... 91
Хлорированные углеводороды ... 91
Пестициды ... 96
ДДТ ... 97
Поступление пестицидов в гидросферу и его последствия ... 98
Синтетические поверхностно-активные вещества ... 101
6. ГЛОБАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ... 104
Радиационное загрязнение ... 104
Изотопы и радиоактивное излучение ... 104
Изотопы в окружающей среде ... 107
Радон ... 110
Загрязнение атмосферы ... 114

Состав атмосферы 114
Реакционная способность следовых веществ в атмосфере 115
Обзор загрязнения атмосферы 115
Первичное загрязнение 115
Вторичное загрязнение 117
Озон 118
Образование озона 118
Разрушение озона 119
Хлорфторуглеводороды и озон 120
Проблема повышения кислотности вод 121
Источники и распространение 121
Антропогенные выбросы окислов серы и азота 122
Действие кислотных осадков на окружающую среду 122
Чувствительность водоемов к повышению кислотности 122
Буферная емкость озер, рек и болот 123
Действие закисления на водную биоту 124
Борьба с закислением 125
Перспективы 126
Изменения глобального климата 126
Общепринятый взгляд на проблему 126
Анализ ледяных кернов 127
Подъем температуры 128
Подъем уровня Мирового океана 129
Парниковые газы в атмосфере 130
Выбросы серы и их влияние на климат 132
Естественная эволюция климата 134
Изменения климата в прошлом 135
Новейшие изменения климата 135
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК 138

ВВЕДЕНИЕ: ЧТО ТАКОЕ ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ?

Вероятно, будет правильным сказать, что термин «химия окружающей среды» не имеет четкого определения… Ясно, что специалисты по химии окружающей среды принимают участие в решении важных вопросов по состоянию окружающей среды – истощению озонового (O_3) слоя стратосферы, глобальному потеплению и им подобных. Кроме того, установлена роль химии окружающей среды в проблемах регионального и локального масштабов – например, влиянии кислотных дождей и загрязнении водных ресурсов.

Андруз и др., 1999

У студента, приступающего к изучению химии окружающей среды, вполне естественно желание знать, что же такое «химия окружающей среды»? Чтобы ответить на этот вопрос, следует ответить и на другой – какое место в системе естественных наук и в системе наук, занимающихся окружающей средой, она занимает?

Экология, часто смешиваемая с наукой об окружающей среде, – наука об организации и функционировании надорганизменных живых систем. Ее предметом являются управляющие надорганизменными системами законы, а объектом – популяции, сообщества и экосистемы вплоть до биосферы.

Наука об окружающей среде *(Environmental Science)* изучает окружающую человека среду, ее живые и неживые компоненты и их взаимодействие. Теоретической основой ее является экология применительно к человеку. Наиболее близким русским термином здесь является «охрана окружающей среды». Не следует путать эту дисциплину с охраной природы. Если охрана окружающей среды ориентирована на охрану здоровья человека и его благополучия и обеспечивающей это благополучие среды обитания, то главной проблемой охраны природы является сохранение естественной природы, не затронутой человеком.

Энвайронментология *(Environmental Studies)* – комплексная дисциплина об окружающей среде, взаимодействии человеческого общества с ней, особенно экономических, социальных, политических, философских и этических аспектах этого взаимодействия. Базируется на теоретических разработках науки об окружающей среде. Энвайронмента-

лизм *(Environmentalism)* – логичное и неизбежное порождение энвайронментологии – общественное движение за охрану окружающей среды.

В настоящее время в блоке наук об окружающей среде существует несколько химических дисциплин:

- Экологическая химия *(Ecological Chemistry)* исследует взаимодействия организмов и среды их обитания, опосредованные природными химическими веществами.
- Токсикологическая химия *(Toxicological Chemistry)* – химия ядовитых веществ, занимающаяся, главным образом, вопросами их взаимодействия с живыми тканями и организмами.
- Аналитическая химия окружающей среды *(Environmental Analytical Chemistry)* – приложение аналитической химии для обнаружения различных веществ в окружающей среде.

Химия окружающей среды *(Environmental Chemistry)*, по одному из определений, занимается изучением источников, реакций, поведения химических веществ в водной, почвенной, воздушной окружающей среде и действии на них техносферы (Manahan, 2000). Химия окружающей среды – наука, занимающаяся химическими аспектами окружающей среды. С одной стороны, она – часть химии, такая же, как органическая химия, физическая химия или биохимия, с другой стороны – она изучает окружающую человека среду.

Химия окружающей среды находится на стыке геохимии, экологии, учений об атмосфере и гидросфере.

Комплексный характер дисциплины и ее молодость (химия окружающей среды возникла только с ростом интереса к проблемам окружающей среды в 1960–70-е гг.) порождают трудности с установлением предмета этого курса и круга вопросов, подлежащих рассмотрению в нем.

Существующие на сегодня программы, курсы лекций и учебники химии окружающей среды представляют собой довольно пестрое зрелище. В одних химия окружающей среды рассматривается как химия природных сред, и курс сводится к природной химии атмосферы, гидрохимии, химии почв, т. е. к части классической геохимии. Другие авторы рассматривают химию окружающей среды как часть биогеохимии и рассматривают природные биогеохимические циклы и воздействие на них техносферы. Часто в курс химии окружающей среды включаются вопросы промышленной и инженерной экологии, проблемы, связанные с очисткой сточных вод или атмосферных выбросов. Иногда пособия превращаются в справочники по содержанию вредных веществ в окружающей среде.

Материал для настоящего пособия постепенно накапливался автором в ходе стажировки на кафедре химии окружающей среды Королевской Школы Фармакологии (Копенгаген, Дания), при чтении лекций по курсу «Наука об окружающей среде» в университете Пэ-Джэ (Тэджон, Республика Корея). Но окончательно оформилось оно в ходе чтения курса «Химия окружающей среды» студентам географического факультета, обучающимся по специальностям «Природопользование», «Гидрология» и «Метеорология». Автор попытался рассмотреть становление современного химического состава окружающей среды, механизмы и результаты воздействия на окружающую среду главных классов антропогенных загрязняющих веществ и некоторые глобальные проблемы, связанные или связываемые с загрязнением окружающей среды. Насколько попытка оказалась удачной – судить читателям. Буду рад получить отзывы и замечания читателей по e-mail: silow@bio.isu.runnet.ru.

1. ВОЗНИКНОВЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Возникновение Вселенной

Большинство космологов полагает, что Вселенная возникла как плотный сгусток вещества и энергии, который начал расширяться примерно 18 млрд. лет назад. Образование элементов уходит своими корнями к Большому взрыву. Возникновение элементов в результате Большого взрыва впервые было обосновано Гамовым в 1946 г. (Gamov, 1946).

По Гамову, на ранних этапах образования Вселенной температуры и давления были экстремально высокими, при этом протоны, нейтроны, электроны и нейтрино находились в равновесии. Когда Вселенная начала расширяться, температура упала, и состояние равновесия нарушилось. Гамов полагал, что последовательное повторение процессов β-распада и захвата нейтронов привело к образованию тяжелых элементов. Потребовалось всего около 20 мин. для возникновения всех ныне существующих элементов, но в настоящее время полагают, что во время Большого взрыва образовались легкие элементы, которые затем посредством ядерных реакций внутри звезд дали начало элементам с атомным номером 6 и выше (Озима, 1990).

Исходно, большая часть материи существовала в виде энергии. Вещество начало оформляться по мере остывания. Общая картина возникновения элементов может быть выражена следующей схемой.

«Горение» водорода. В процессе ядерного синтеза атомы водорода сливаются вместе, образуя атом гелия и высвобождая энергию. Масса частиц, из которых состоит гелий, составляет: 2 протона (по 1,0076) и 2 нейтрона (по 1,0089) = 2 1,0076 + 2 1,0089 = 4,033. Ядро атома гелия имеет массу 4,0028. Уменьшение на 0,0302 единицы массы называется дефектом массы, который в соответствии с уравнением Эйнштейна ($E = mc^2$) эквивалентен 4,512 Дж · атом$^{-1}$. Этот процесс требует температуры $10^7 – 10^8$ K:

$$
\begin{aligned}
&{}^{1}_{1}H + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{2}_{1}H + \beta^{+} + \nu \\
&{}^{2}_{1}H + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{3}_{2}He + \gamma \\
&\underline{{}^{3}_{2}He + {}^{3}_{2}He \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2{}^{1}_{1}H} \\
&4{}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{4}_{2}He + 2\beta^{+} + 2\gamma + 2\nu
\end{aligned}
$$

«Горение» гелия происходит при температуре > 10^8 K и давлении 10^5 г·см^2.

$$
\begin{aligned}
&{}^{3}_{2}He + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{7}_{4}Be + \gamma \\
&{}^{7}_{4}Be + {}^{1}_{1}H \rightarrow {}^{8}_{5}B + \gamma \\
&{}^{8}_{5}B \rightarrow {}^{8}_{4}Be + \beta^{+} + \nu \\
&{}^{8}_{4}Be + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{12}_{6}C \\
&{}^{12}_{6}C + {}^{4}_{2}He \rightarrow {}^{16}_{8}O
\end{aligned}
$$

Образование звезд

Водород и другие легкие элементы рассеялись во Вселенной и, сгруппировавшись, образовали звезды. Под действием собственной силы тяжести звезды начали постепенно сжиматься, что приводило к повышению температуры. Когда температура в центре каждой из звезд достигла нескольких миллионов градусов, атомы водорода объединились и образовали атомы гелия, т. е. произошла реакция «горения» ядер. Затем возникли атомы углерода и других тяжелых элементов.

Таким образом, элементарный состав Вселенной определяется ядерными процессами в звездах. Так, температура 10^8 K возможна внутри звезды с массой равной массе Солнца. Внутри Солнца (рис. 1) постоянно идет процесс ядерных превращений:

$$
\begin{aligned}
&{}^{12}_{6}C+{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{13}_{7}N+\gamma\\
&{}^{13}_{7}N\rightarrow{}^{13}_{6}C+\beta^{+}+\nu\\
&{}^{13}_{6}C+{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{14}_{7}N+\gamma\\
&{}^{14}_{7}N+{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{15}_{8}O+\gamma\\
&{}^{15}_{8}O\rightarrow{}^{15}_{7}N+\beta^{+}+\nu\\
&\underline{{}^{15}_{7}N+{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{12}_{6}C+{}^{4}_{2}He}\\
&4{}^{1}_{1}H\rightarrow{}^{4}_{2}He+2\beta^{+}+3\gamma+2\nu
\end{aligned}
$$

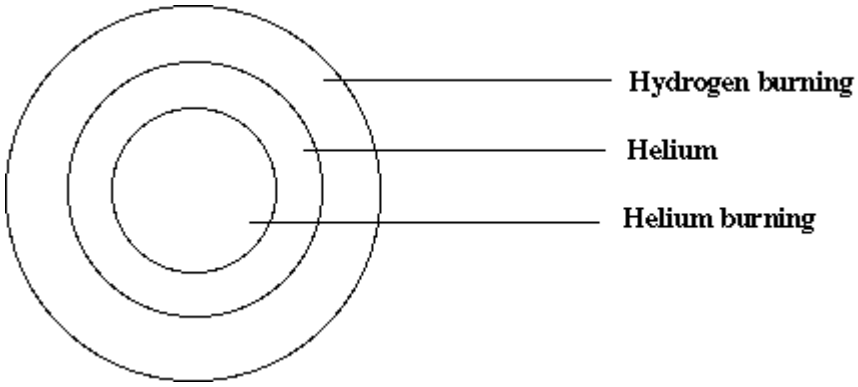


Рис. 1. Схематическое изображение Солнца

Видно, что эти реакции можно представить в виде автокаталитического цикла, известного как углеродный цикл Бете–фон Вайцзекера (рис. 2).

В звездах с большими массами температуры выше и там идут процессы синтеза более тяжелых элементов. В звездах тяжелее Солнца вдвое (рис. 3):

$$
\begin{aligned}
&{}^{8}_{4}Be+{}^{4}_{2}He\rightarrow{}^{12}_{6}C\\
&{}^{12}_{6}C+{}^{4}_{2}He\rightarrow{}^{16}_{8}O\\
&{}^{16}_{8}O+{}^{16}_{8}O\rightarrow{}^{28}_{14}Si+{}^{4}_{2}He\\
&{}^{16}_{8}O+{}^{16}_{8}O\rightarrow{}^{31}_{15}P+{}^{1}_{1}H\\
&{}^{16}_{8}O+{}^{16}_{8}O\rightarrow{}^{31}_{16}Si+{}^{1}_{0}n
\end{aligned}
$$

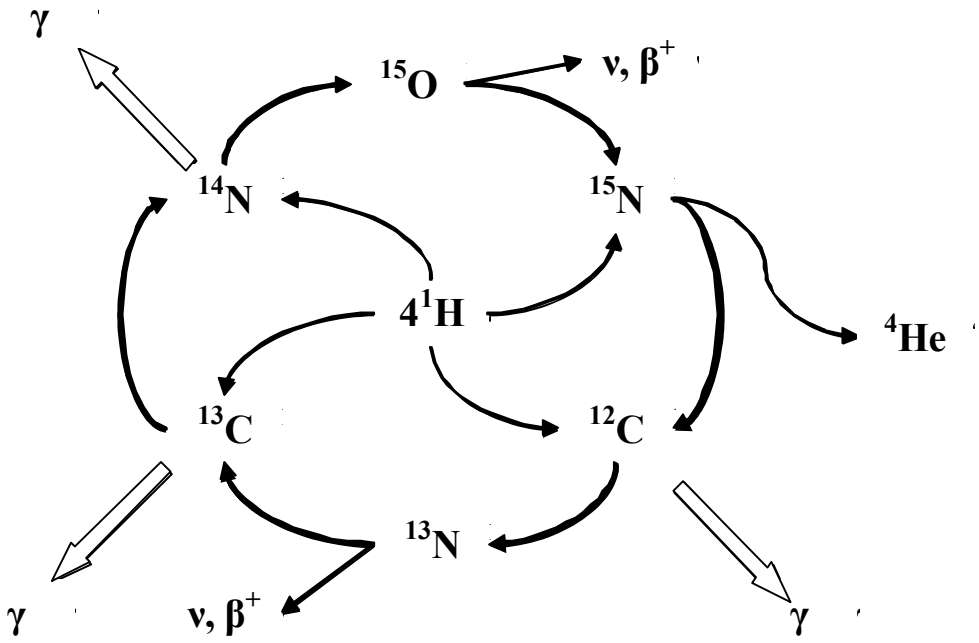
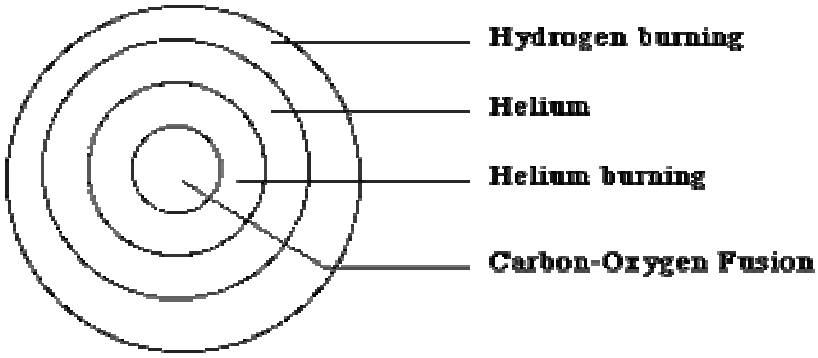
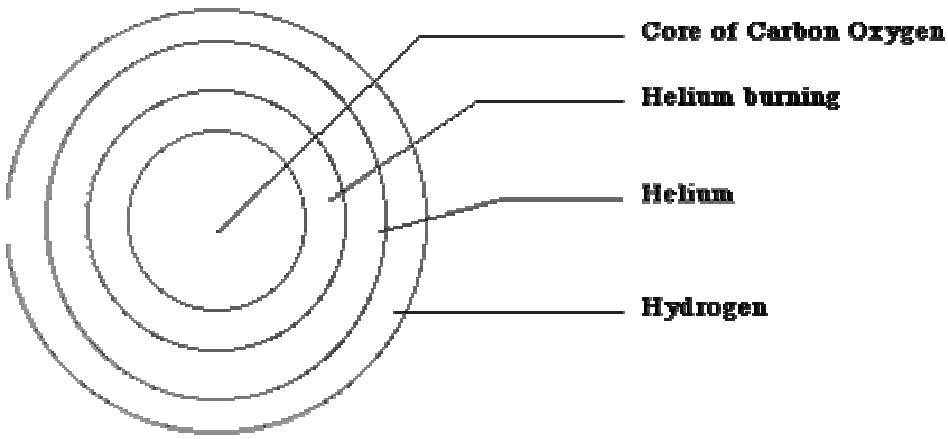


Рис. 2. Углеродный цикл Бете–фон Вайцзекера

а



б



в

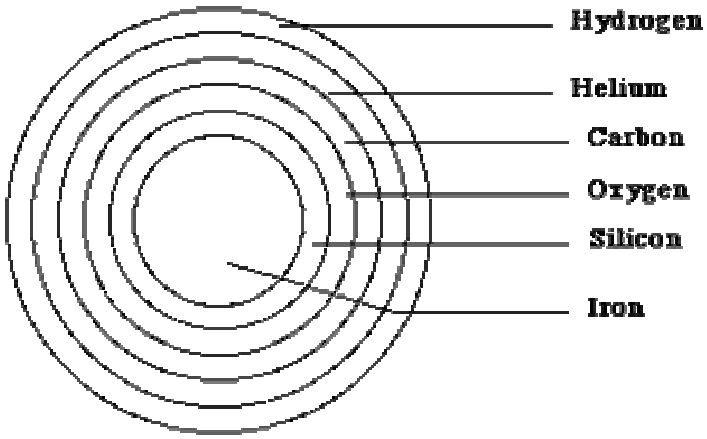


Рис. 3. Звезды вдвое (а), втрое (б) тяжелее Солнца и звезда перед взрывом сверхновой (в)

Звезды с массой 20 солнечных масс (рис. 3) способны к синтезу всех элементов, вплоть до железа. Но реакции «горения» ядер не могут развиваться дальше образования ядер Fe. После этого подобная реакция приводит к энергетической нестабильности ядер. Ядра Fe можно считать завершением термоядерных реакций (*r*-процессов). Железо (№ 26) имеет наиболее стабильное ядро. Каждый шаг ядерного синтеза от гелия до железа освобождает энергию и формирует более устойчивое ядро (рис. 4).

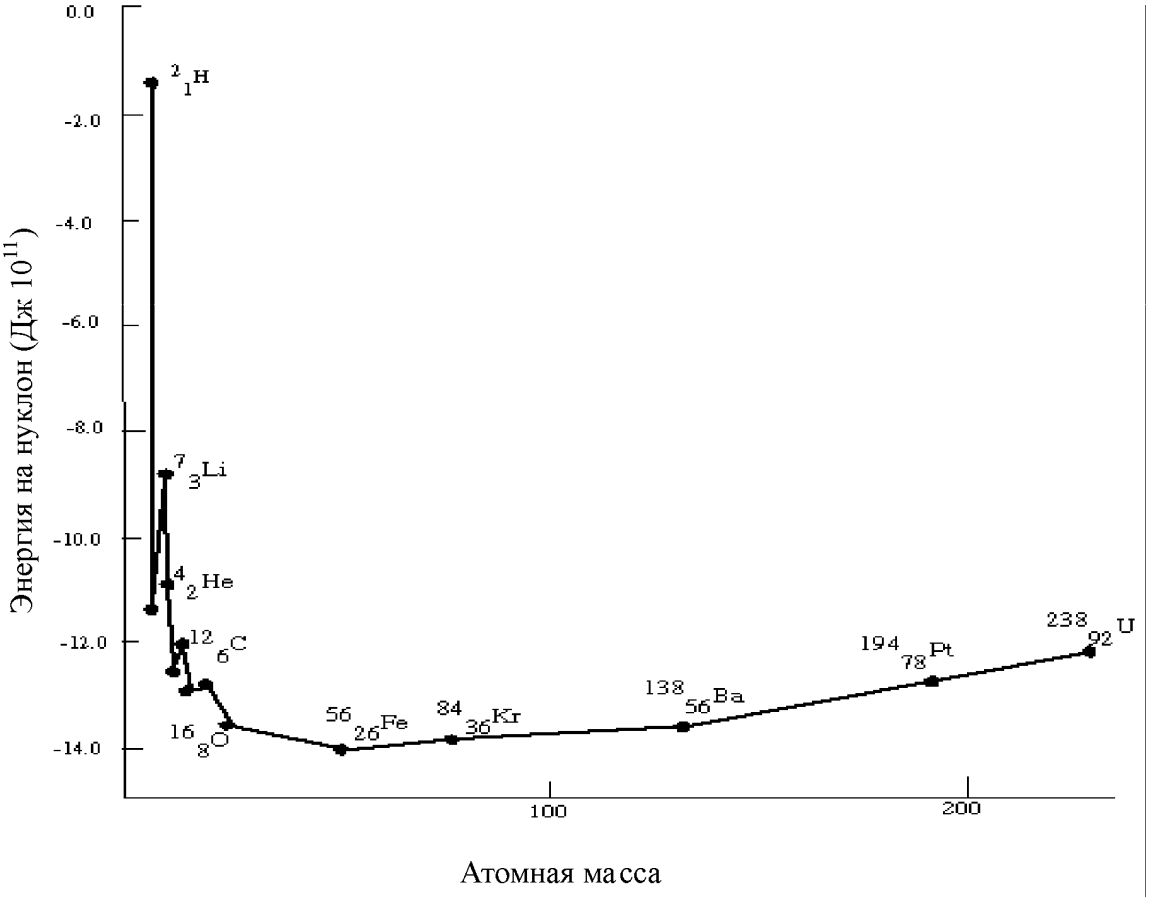


Рис. 4. Устойчивость ядер химических элементов

С ходом времени количество водорода и гелия во Вселенной уменьшается, тяжелых элементов – возрастает. Относительная распространенность элементов во Вселенной приведена на рис. 5.

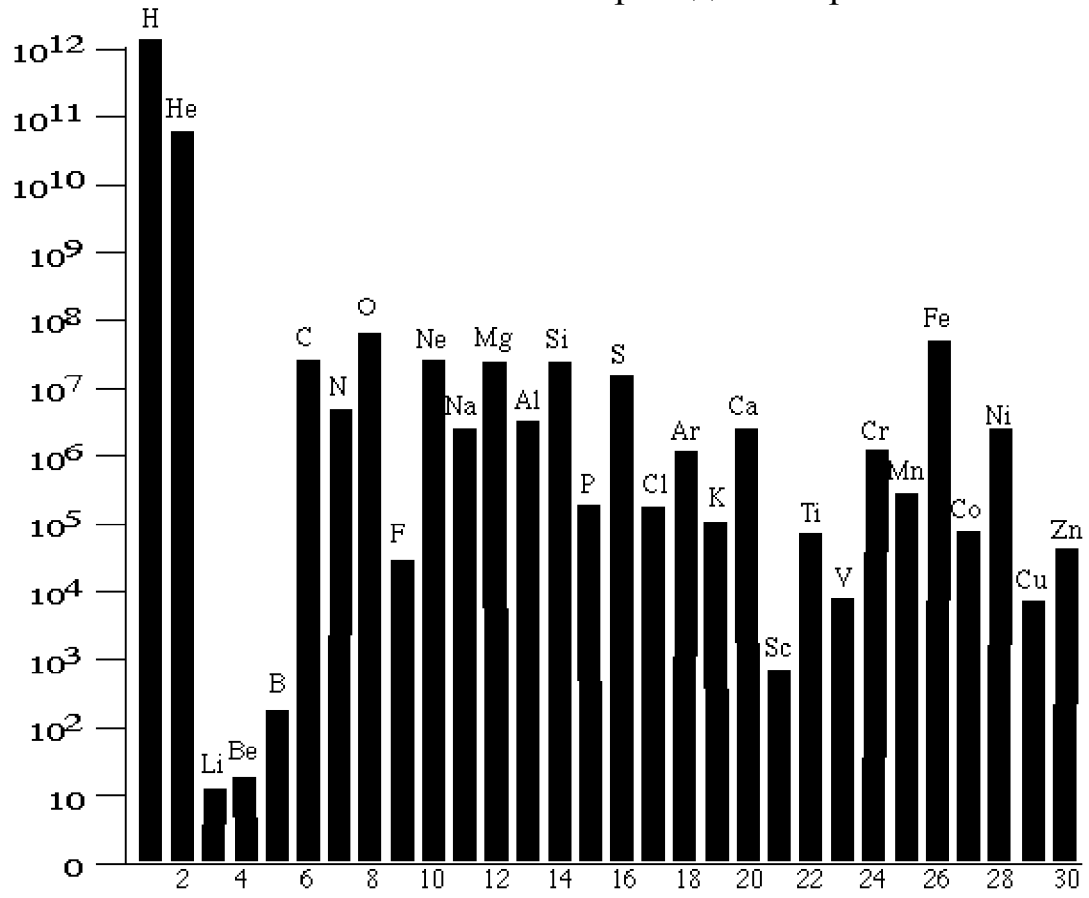


Рис. 5. Относительная распространенность элементов во Вселенной

Ядра всех элементов после железа менее устойчивы, чем исходный материал, и не могут использоваться для образования энергии звезд. Элементы от № 27 (Mg) до № 92 (U) образуются, когда звезда истощает свое ядерное топливо, коллапсирует и взрывается как сверхновая. Ударная волна от взрыва сверхновой производит избыточную энергию, необходимую для синтеза элементов тяжелее железа.

Нейтроны возникают в звездах при «горении» гелия. Поскольку нейтроны лишены заряда, они сравнительно легко включаются в ядра. Поглощая нейтроны и претерпевая реакции β-распада, ядра постепенно «тяжелеют». Эта реакция называется *s*-процессом. Считается, что висмут – конечный продукт *s*-процесса. Некоторые из образующихся элементов нестабильны и спонтанно распадаются до более стабильных веществ. Этот процесс – ядерный распад – идет с освобождением энергии.

2. ИСТОРИЯ АРЕНЫ ДЕЙСТВИЯ ХИМИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Возникновение Солнечной системы

Сейчас общепринято, что элементы, составляющие в настоящее время Солнечную систему и Землю, в большинстве своем возникли в результате ядерных реакций в звездах. Исключение составляют водород (полагают, что он существует с момента образования Вселенной), гелий и несколько легких элементов (D, Li, Be, B), которые образовались из водорода во время Большого взрыва (Озима, 1990).

Поскольку скорость распада большинства тяжелых элементов хорошо известна, можно рассчитать точный возраст веществ, содержащих долгоживущие изотопы. Так был установлен возраст Солнечной системы (≈ 5 млрд. лет). Так как масса Солнца недостаточна для образования тяжелых элементов, следует полагать, что Солнечная система образовалась на месте взрыва сверхновой звезды. Гравитационные силы собрали рассеянное вещество. Большая часть его сконцентрировалась в виде Солнца, достаточно горячего для начала процесса ядерного синтеза.

Планеты Солнечной системы образовались, по-видимому, из дискообразного облака горячих газов, остатков взрыва сверхновой звезды. Сконденсировавшиеся пары образовали твердые частицы, объединившиеся в небольшие тела (*планетезимали*), в результате срастания которых возникли плотные внутренние планеты (от Меркурия до Марса). Крупные внешние планеты, будучи более удалены от Солнца, состоят из газов меньшей плотности, конденсация которых происходила при гораздо более низких температурах.

Практически все атомы системы сконцентрированы в Солнце, где сосредоточено более 99,9 % массы всего вещества системы. С точки зрения химического состава Солнечной системы в целом, Земля состоит главным образом из кислорода и нелетучих элементов (таких как Fe, Mg, Si), причем доля последних << 0,1 % от общего числа атомов Солнечной системы (Озима, 1990).

Большинство элементов образовались до формирования Солнечной системы, во время взрыва Сверхновой, но некоторые появились после, при распаде радиоактивных изотопов. Например, установлено, что практически весь аргон (более 99 %), который составляет около 1 % земной атмосферы, возник в результате реакции распада $^{40}K \rightarrow {}^{40}Ar$ в недрах Земли после ее формирования и впоследствии улетучился. Все

остальные элементы, кроме радиогенных[1], уже существовали до возникновения Солнечной системы.

Возникновение и история Земли

Образование Земли

Образование Земли было связано с аккумуляцией вещества солнечного газа. Относительно способа аккумуляции единого мнения не существует. В настоящее время имеются три главные гипотезы (Войткевич, 1988).

Гомогенная аккумуляция. Современное оболочечное строение Земли возникло лишь в ходе разогревания, частичного плавления и дифференциации первично гомогенного земного вещества.

Гетерогенная аккумуляция. Сначала возникло металлическое ядро, затем на него осели поздние конденсаты в виде силикатов, образовавшие мощную мантию.

Частично гетерогенная аккумуляция. Наибольшая разница в составе существовала лишь между центральными частями планеты и ее поверхностными слоями. Первоначально между ядром и мантией не было резких границ, установившихся позже.

Большая часть планетарного вещества сгруппировалась 4,56–4,7 млрд. лет назад. Масса планеты продолжала нарастать и через некоторое время стала достаточной для удержания атмосферы (4,4 млрд. лет назад).

Старейшие породы на Земле – цирконы западной Австралии, возраст которых около 4,1–4,3 млрд. лет. Тепло, выделяемое сначала благодаря процессу аккреции, а затем и радиоактивному распаду, расплавило сердцевину планеты и дало начало геотермальному циклу. Это вызвало дифференциацию элементов, впервые объясненную В. М. Гольдшидтом.

Первичная дифференциация элементов осуществлялась по их химическому сродству к железу, что естественно, поскольку железо составляет 35 % массы Земли.

В. М. Гольдшмидт разделил элементы на 4 группы:

Сидерофилы – восстанавливаются железом.

Литофилы – не восстанавливаются железом и склонны к образованию окислов.

---

[1] Радиогенные элементы – элементы, возникшие в результате ядерных реакций распада.

Халькофилы – элементы не восстанавливающиеся железом и образуют сульфиды.

Атмофилы – элементы, улетучившиеся в атмосферу.

Элементы, занимающие минимумы на кривой атомных объемов, дают сплавы с железом, в ходе дифференциации они образовали земное ядро (сидерофильные элементы). Ионы сидерофилов (11 элементов) имеют оболочку из 8–18 электронов. Редокс-потенциал их равен или выше, чем у железа. Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Mo, W, Re, Au, Ge, Sn составляют большую часть полиметаллических руд. Они тесно перемежаются с элементами, обнаруживая повышенное сродство к сере, мышьяку, а также фосфору, углероду и азоту.

Элементы, занимающие максимумы на кривой и расположенные на ее нисходящих частях, обладают сродством к кислороду (54 элемента), они образовали земную кору и верхнюю мантию (литофильные элементы). Образуют ионы с 8-электронной оболочкой. Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, B, Al, Sc, Y, Редкоземельные элементы, Si, Ti, Zr, Hf, Th, P, V, Nb, Ta, Cr, U, F. Cl, Br, I, Mn[2] входят в состав силикатных, алюмосиликатных горных пород, образуют сульфатные, карбонатные, фосфатные, боратные и галогенидные минералы.

Элементы, занимающие восходящие части кривой, обладают сродством к сере, селену, теллуру (19 элементов), они сосредоточились в нижней мантии (халькофильные элементы). Имеют оболочку из 18 электронов. Cu, Ag, Zn, Cd, Hg, Ga, In, Tl, Bp, As, Sb, Bi, S, Se, Te[3] образуют многочисленную группу сульфидных и теллуридных минералов. Они могут встречаться в самородном состоянии.

Инертные газы (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn) относятся к атмофильной группе. Их атомы (кроме He) имеют 8-электронную оболочкой.

В настоящее время выделяют еще и *биофилы*. Биофильные элементы – это так называемые элементы жизни. Они делятся на макробиогенные (H, C, N, O, Cl, Br, S, P, Na, K, Mg, Ca) и микробиогенные (V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, B, Si, Mo, F).

Современная биогеохимическая классификация элементов приведена в табл. 1.

---

[2] К этой группе относят и «факультативные» литофильные элементы: C, P, W, H, Tl, Ga, Ge, Fe.

[3] Fe, Mo, Ca – «факультативные» халькофилы.

Таблица 1

Биогеохимическая классификация элементов

Литофильные	Li, Be, B, O, F, Na, Mg, Al, Si, Cl, K, Ca, Sc, Mn, V, Ge, Br, Rb, Sr, Y, Mo, I, Cs, Ba, La, Ln, Ac, Th, U
Халькофильные	S, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, In, Sb, Te, Hg, Tl, Pb, Bi
Сидерофильные	C, P, Fe, Co, Ni, Ge, Mo, Ru, Rh, Pb, Sn, Ta, Re, Os, Ir, Pt, Au
Атмофильные	H, C, N, O, He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
Биофильные	H, C, N, O, P, S, Na, Mg, K, Ca, V, Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Mo, Cl, Br, I, F, Si

Дифференциация мантии и образование геосфер

В процессе формирования планеты выплавлялись легкоплавкие, но тяжелые компоненты (железосернистые массы), опускавшиеся к центру и образовавшие ядро. При этом из первичной мантии увлекались к ядру сидеро- и халькофильные элементы. Одновременно менее легкоплавкие силикатные массы образовывали базальтовую магму, а затем и базальтовую кору океанического типа. В этот процесс вовлекались преимущественно лито- и атмофильные элементы.

При плавлении и дегазации верхней мантии на поверхность Земли поступала базальтовая магма, несущая растворенные в ней воду и газы. И первичная атмосфера, и первичная гидросфера Земли возникли за счет дегазации мантии. Из паров мантийного материала возникла кислая, сильно минерализованная гидросфера, изначально богатая анионами F^-, Cl^-, Br^-, I^-. Пресные воды образовались в результате естественной дистилляции. Тогда же образовалась и восстановительная первичная атмосфера.

Эволюция атмосферы

Атмосфера состоит из газов, окружающих Землю, и ее состав существенно менялся с момента образования планеты. Долгое время господствовала точка зрения, что первичная атмосфера Земли состояла преимущественно из аммиака и метана.

Первая атмосфера Земли была потеряна в космосе в первый миллион лет после аккреции. Эта атмосфера состояла из газов, заключенных внутри планетоидов, сформировавших Землю. Состояла она из углекислоты и азота со следовыми количествами метана, аммиака, двуокиси серы и соляной кислоты. Кислород отсутствовал.

Вторая атмосфера Земли предположительно содержала двуокись углерода, азот, воду. С охлаждением поверхности планеты образовались океаны, начались гидрологический цикл и процессы выветривания. Кроме того, океаны стали интенсивно поглощать углекислоту. Условия, существовавшие на поверхности планеты в те времена, по большей части неизвестны, поскольку интенсивность солнечного излучения была ниже современной на 30 %, а точный состав атмосферы неясен.

Бактериальный фотосинтез начался между 3,5–4 млрд. лет назад, но практически весь кислород поглощался океаном (в основном ионами железа). Два миллиарда лет назад кислород начал поступать в атмосферу и современный состав атмосферы сформировался примерно 1,5 млрд. лет назад. В атмосфере кислород под действием ультрафиолетового излучения образовал озон. Озон выступил в качестве фильтра жесткой солнечной радиации, позволив жизни выйти на сушу из океана.

Возникновение жизни

Возникновение биосферы относится к самым ранним периодам развития планеты. Первые известные окаменелые остатки живых организмов (возраст 3,55 млрд. лет) были обнаружены в Западной Австралии Уильямом Шопфом. Они чрезвычайно похожи по структуре на современные цианобактерии (иначе называемые сине-зелеными водорослями), достаточно высокоразвитые фотосинтетики. Геохимические данные свидетельствуют о том, что фотоавтотрофная жизнь на планете существовала 4 млрд. лет назад. С биологической точки зрения ей должна была бы предшествовать жизнь гетеротрофная. Но, как и, главное, когда она успела возникнуть?

Многовековая борьба за доказательство невозможности возникновения живого из неживого завершилась триумфальными экспериментами Л. Пастера, которые поставили, казалось бы, точку в этом споре. Но тогда оказалось, что жизнь могла быть сотворена лишь Богом. С этим не могла смириться материалистическая наука XX в. А. И. Опарин в 1924 г., а затем Дж. Холдейн в 1929 г. выдвинули гипотезы биогенеза – возможности самопроизвольного зарождения жизни на Земле (см. Опарин, 1960; Бернал, 1969). Вообще говоря, было создано множество гипотез зарождения жизни, экспериментальной базой которых послужила, главным образом возможность синтеза простейших органических соединений в условиях древней Земли, как мы их себе сейчас представляем. Толчком к этому послужило открытие Миллером легкости образования аминокислот из неорганических предшественников (Miller, 1953). Как пишет Л. Маргелис (1983. С. 76), «пуристы злословили, что

это якобы никуда не годная экспериментальная органическая химия, состоящая в том, что создают среду, предположительно сходную с гадейской[4], вносят в нее неорганические реагенты и подводят энергию, а затем среди продуктов реакций разыскивают молекулы, имеющие важное значение для современной жизни». Этот подход породил множество работ, доказывавших возможность синтеза достаточно сложных органических веществ в условиях древней Земли (см., например, работы: Горовица (Horowitz, 1962), Поннампернума (Ponnamperuma, 1968), Фокса (1975), очерк Н. Л. Добрецова (2005) и мн. др.). Вместе с тем «данные космохимии метеоритов, астероидов и комет свидетельствуют, что *образование органических соединений в Солнечной системе на ранних стадиях ее развития было типичным и массовым явлением*» (Войткевич, 1988. С. 105).

Любой человек, знающий биологию хотя бы в пределах элементарного курса, представляет себе, что для возникновения жизни были необходимы:

- эволюция малых молекул;
- образование из них полимеров;
- возникновение у них каталитических функций;
- самосборка молекул;
- возникновение мембран и создание доклеточной организации;
- возникновение механизма наследственности;
- образование клетки.

Если мы обратимся к С. Лему, более известному как писателю-фантасту, чем ученому, то и он пишет: «Осуществление каждого определенного этапа на пути к появлению праклетки обладало определенной вероятностью. Возникновение аминокислот в первичном океане под действием электрических разрядов было, например, вполне вероятным, образование из них пептидов – немного менее, но также в достаточной мере осуществимым; зато спонтанный синтез ферментов составляет – с этой точки зрения – явление сверхнеобычное» (Лем, 2002. С. 48). И далее: «Термодинамика может еще “проглотить” случайное возникновение белков в растворе аминокислот, но самозарождение ферментов уже не проходит… Число возможных ферментов больше числа звезд во всей Вселенной. Если бы белкам в первичном океане пришлось дожидаться спонтанного возникновения ферментов, это могло бы с успехом длиться целую вечность» (Лем, 2002. С. 49). Зарождение жизни, в результате, доказывается лишь «простым фактом, что мы

[4] Гадейский эон начался, когда Земля превратилась в сплошное твердое тело.

существуем и, стало быть, сами являемся косвенным аргументом в пользу биогенеза» (Лем, 2002. С. 50).

К такому же выводу приходит далеко не фантаст, а Лауреат Нобелевской премии, один из основоположников современной молекулярной биологии, соавтор открытия ДНК – «молекулы жизни» Ф. Крик, который, специально остановившись на ничтожно малой вероятности самозарождения жизни, пишет: «Сам факт того, что мы находимся здесь, обязательно означает, что жизнь действительно зародилась» (Крик, 2002. С. 77).

В. И. Вернадский вообще полагает, что «должны оставаться без рассмотрения все вопросы о начале жизни на Земле, если оно было… Эти вопросы вошли в науку извне, зародились вне ее – в религиозных или философских исканиях человечества… Все нам известные, точно установленные факты ни в чем не изменятся, если даже все эти проблемы получат отрицательное решение, т. е. если бы мы признали, что жизнь всегда была и не имела начала, что живое – живой организм – никогда и нигде не происходил из косной материи и что в истории Земли не было вообще геологических эпох, лишенных жизни» (Вернадский, 2004. С. 53).

Критические уровни содержания кислорода в атмосфере

По Л. Беркнеру и Л. Маршаллу (1966, цит. по: Перельман, 1973) в абиогенную эпоху содержание кислорода не превышало 0,1 % от современного уровня. Кислород образовывался за счет фотодиссоциации воды. Жизнь в таких условиях могла развиваться только в водоемах глубиной более 12 м. По достижении уровня содержания кислорода 1 % от современного создалась возможность поглощения ультрафиолета. Область жизни значительно расширилась, поскольку стало достаточно 30 см воды для задержания ультрафиолета. Этот уровень был достигнут в начале палеозойской эры (примерно 600 млн. лет назад). Всего за 20 млн. лет возникло множество новых видов, ускорилось накопление кислорода в атмосфере. Уже через 200 млн. лет (конец силура, 400–420 млн. лет назад) содержание кислорода достигло 10 % от современного. Озоновый экран стал настолько мощен, что жизнь смогла выйти на сушу. Это привело к новому взрыву эволюции.

Этапы эволюции биосферы

Уровни содержания кислорода в атмосфере, рассмотренные выше, могут использоваться как границы этапов развития биосферы Земли. С этой точки зрения биосфера прошла три этапа: восстановительный, за-

вершившийся появлением фотосинтеза и переходом ко второму, слабоокислительному, этапу. Третий этап – окислительной фотоавтотрофной биосферы.

На рис. 6. схематично представлены ключевые этапы эволюции биосферы. 600 млн. лет назад жизнь овладела мелководьями и относительно быстро после этого вышла на сушу. Царство млекопитающих и покрытосеменных растений наступило 60 млн. лет назад, т. е. биосфера приобрела облик близкий современному. 6 млн. лет назад возникла группа приматов, являющихся прямыми и непосредственными предками современного человека, – гоминиды. 600 тыс. лет назад появился человек разумный, примерно 60 тыс. лет назад овладевший огнем и, таким образом, резко выделившийся из природы. Возникновение современной цивилизации можно отнести к периоду примерно 6 тыс. лет назад, а зарождение современного способа производства и начало Нового времени – 6 веков назад. Глобальных масштабов антропогенное воздействие на окружающую среду достигло, пожалуй, к середине XX в.

Рис. 6. Схематическое представление основных этапов эволюции биосферы

3. АРЕНА ДЕЙСТВИЯ

Земля

Земля имеет массу $6 \cdot 10^{21}$ т и состоит из 88 различных химических элементов. Несмотря на все изменения, наблюдаемые в самых разных масштабах времени и пространства, Земля в целом остается удивительно постоянной. В последние годы стало особенно ясно, что крупные составные части земного шара, такие, как ядро, мантия, кора, океаны, атмосфера и биосфера могут рассматриваться как сложная, взаимодействующая система. В ней циклично происходит передача вещества от одного резервуара к другому (Сивер, 1983). Об их объемах можно получить представление из табл. 2, а о химическом составе можно судить по данным, приведенным в табл. 3.

Горные породы выветриваются с образованием осадка, который потом заборанивается. При погружении на глубину породы испытывают метаморфизм и/или плавление. Позже они деформируются и перемещаются в горных цепях вверх, чтобы снова подвергнуться выветриванию и совершить новый цикл (рис. 7).

Таблица 2

Относительные размеры резервуаров Земли (Андруз и др., 1999. С. 26)

Мантия	$4 \cdot 10^{21}$ т
Ядро	$1{,}9 \cdot 10^{21}$ т
Кора	$24 \cdot 10^{18}$ т
Гидросфера	$2{,}4 \cdot 10^{18}$ т
Атмосфера	$5 \cdot 10^{15}$ т

Таблица 3

10 самых распространенных химических элементов (% по массе)

Вселенная	Земля	Земная кора	Океан	Атмосфера	Биосфера
H – 77	Fe – 35	O – 46,6	O – 85,8	N – 75,5	O – 53
He – 21	O – 29	Si – 29,5	H – 11	O – 23,2	C – 39
O – 0,8	Si – 14	Al – 8,2	Cl – 1,94	Ar – 1,3	H – 6,6
C – 0,3	Mg – 14	Fe – 5,0	Na – 1,05	$C – 9{,}3 \cdot 10^{-3}$	N – 0,5
Ne – 0,2	S – 2,9	Ca – 3,6	Mg – 0,13	$Ne – 1{,}3 \cdot 10^{-3}$	Ca – 0,4
Fe – 0,1	Ni – 2,4	Na – 2,8	S – 0,09	$Kr – 0{,}45 \cdot 10^{-3}$	K – 0,2
Si – 0,07	Ca – 2,1	K – 2,6	Ca – 0,041	$He – 72 \cdot 10^{-6}$	Si – 0,1
N – 0,06	Al – 1,8	Mg – 2,1	K – 0,039	$Xe – 40 \cdot 10^{-6}$	P – 0,1
Mg – 0,06	Na – 0,3	Ti – 0,57	Br – 0,007	$H – 23 \cdot 10^{-6}$	Mg – 0,1
S – 0,04	P – 0,2	H – 0,22	C – 0,003	$S – 70 \cdot 10^{-9}$	S – 0,07

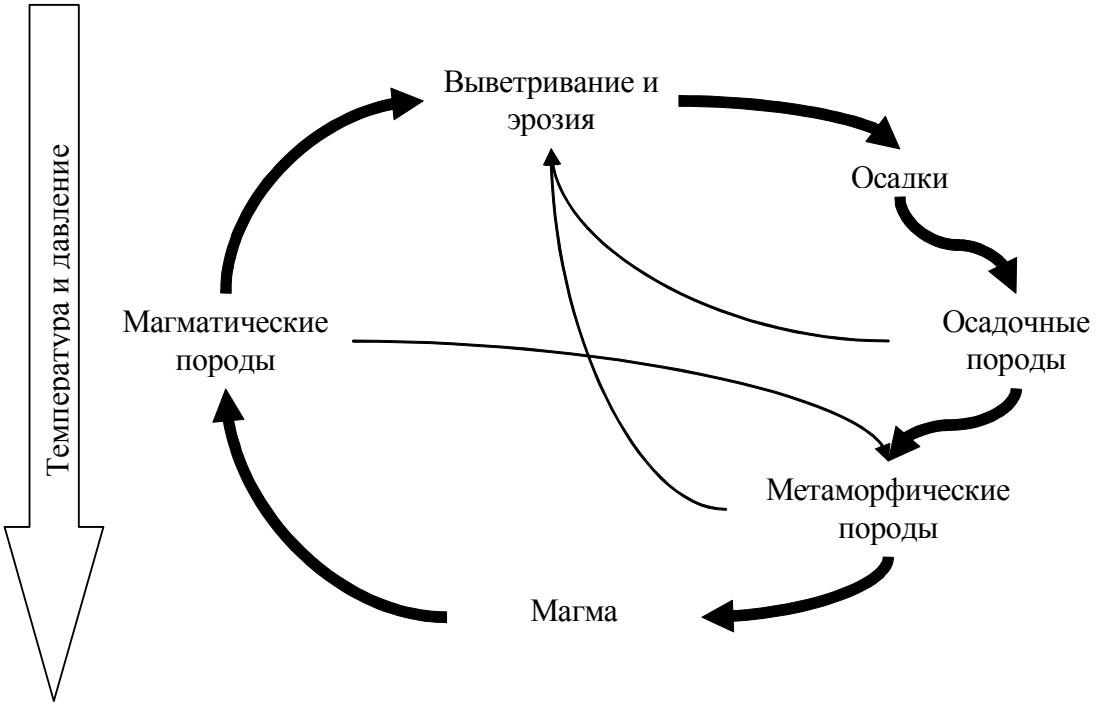


Рис. 7. Геологический цикл

В центре Земли находится металлическое ядро, состоящее из железа и никеля; ядро окружено мантией плотных горных пород, богатых магнием и железом. Схематично состав частей Земли приведен в табл. 4.

Таблица 4

Разрез Земли

Слой	Глубина, км	Состав	Плотность, $г \cdot см^{-3}$
Кора		Силикаты	
	40		2,90
Верхняя мантия		Оливины и пироксены	3,30
	200		
		Плотные Mg и Si силикаты	
	700		4,30
Нижняя мантия		Плотные оксиды MgO, SiO_2	
	2900		5,50
Внешнее ядро		Расплавленные металлы Fe+Ni+Si	10,0
	5150		12,3
Внутреннее ядро		Твердые металлы	13,3
	6371		13,6

Ядро и мантия

Вместе они составляют более 99,6 % общей массы Земли (Скиннер, 1989). Земля резко разделяется на две части – богатую железом (ядро) и силикатную (мантия и кора). Температура ядра оценивается в 4–5 тыс. °С, давление – на этих глубинах 1,5–3,5 млн. атм. Ядро Земли состоит из сплавов железа, находящихся в твердом состоянии в центральной и в жидком состоянии в остальной части ядра. Турбулентные течения жидкости и генерируют магнитное поле Земли (Джинлоз, 1983).

Огромная силикатная оболочка разогревается за счет распада радиоактивных изотопов. Подвод тепла возбуждает мощные конвективные течения в верхних слоях оболочки, сложенных пластичными породами. Крупномасштабные движения в мантии принимают вид течений плотного, твердого и пластичного вещества. Кора (и океаническая, и континентальная) лежит на плитах толщиной примерно 100 км. Новые плиты образуются в зонах срединно-океанических хребтов и охлаждаются по мере их движения в направлении от хребтов к океаническим желобам. В океанических желобах плиты погружаются и тонут в мантии. По мере погружения плотной плиты холодное вещество увлекается вниз, образуя нисходящую ветвь конвективной ячейки. Естественно, должны существовать и горизонтальные возвратные течения, переносящие вещество из областей океанических желобов к срединно-океаническим хребтам, и восходящие движения разогретого вещества, которые компенсируют нисходящие движения в области океанических желобов. В конвективных ячейках холодные опускающиеся участки жидкости отделены друг от друга расстоянием, примерно равным удвоенной глубине конвектирующего слоя. Считается, что глубина конвектирующего слоя Земли составляет примерно 700 км (Мак-Кензи, 1983).

Земная кора

Составляет 0,375 % земной массы. Она построена в основном из минералов, образующих горные породы. Химические элементы распределены в земной коре неравномерно, иногда скапливаясь в рудные месторождения. Земная кора с верхней частью мантии называется *литосферой*, лежащей на *астеносфере*.

Океаническая кора состоит из минералов, богатых кальцием, магнием, железом, алюминием и кремнием, составляющих базальты. Океаническая кора в среднем имеет толщину около 6 км (от 5 до 8 км) и она на порядок моложе континентальной. Кора этого типа создается и

вновь уничтожается на пути от срединно-океанических хребтов к зонам субдукции, где она погружается обратно в мантию. Срединно-океанический хребет представляет собой границу между двумя жесткими плитами. В том месте, где проходит хребет, плиты медленно раздвигаются, и поступает нижележащая порода. Таким путем на гребнях срединно-океанических хребтов (общая протяженность 59 000 км) ежегодно образуется несколько квадратных километров новой океанической коры. Гребень хребта лежит на глубине в среднем 2,5 км, а по обе стороны от него дно океана погружается на глубину 5–6 км (Франшто, 1983).

Континентальная кора составляет более половины массы коры в целом, или 0,29 % массы всей Земли. Мощность континентальной коры находится в интервале от 10 до 70 км. Она содержит меньше железа, кальция и магния, нежели океаническая кора, но сравнительно больше кремния, алюминия, натрия и калия, т. е. более легких элементов. Континенты плавают в астеносфере. Континентальная кора покрывает около 45 % поверхности Земли. В гидросфере больше воды, чем могут вместить углубления, образованные плотной океанической корой, поэтому края континентов погружены в воду (континентальный шельф и континентальный склон). Континентальная кора древнее океанической (возраст самой древней океанической коры не превышает 200 млн. лет). Она подвержена постоянным тектоническим движениям, эрозии, вулканизму, осадконакоплению (Берчфил, 1983), проходя собственный цикл развития, сопровождающийся ее разрушением и новым созиданием. Ежегодно около 10^{10} т твердого и растворенного вещества, образовавшегося при эрозии земной поверхности, удаляется реками, ветром и ледниками.

Выделяют два основных типа пород: *изверженные*, или *вулканические* горные породы, образованные магмой, формирующейся в глубоких частях земной коры или в верхней мантии; *осадочные* горные породы, образующиеся при уплотнении материала, получающегося при эрозии континентальных пород и отлагающегося в депрессиях на континентах или на шельфе. Со временем слои этих отложений погружаются на все большую глубину, подвергаясь действию высоких давлений и температур. Образуются *метаморфические* горные породы. Расплавляясь, они формируют магму вновь. Можно делить породы как *недеформированные* (осадочные и вулканические) и *деформированные* (осадочные, магматические, метаморфические). Основная масса континентальной коры сложена именно породами второй группы.

В тех случаях, когда дивергенция плит континентальной литосферы заканчивается после растяжения на несколько десятков километров, зоны ослабленной континентальной коры остаются в виде рифтовых зон на континентах. Примерами могут служить: долина Рейна, Байкальская зона, рифтовые долины Восточной Африки, Рио-Гранде на юго-западе США (молодые активные рифты), рифт Осло (280 млн. лет), рифт Кеванаван в центре США (1 млрд. лет), рифты Атапуско и Батерст на северо-западе Канады (>2 млрд. лет).

Элементы, входящие в состав континентальной коры: O – 45,2 %, Si – 27,2 %, Al – 8 %, Ca – 5,1 %, Mg – 2,8 %, Na – 2,3 %, K – 1,7 %, Ti – 0,9 % (Скиннер, 1989).

Гидросфера

Водная оболочка составляет 0,025 % ($0{,}25 \cdot 10^{-3}$) массы Земли. Объем гидросферы $1375 \cdot 10^6$ км^3. Океаны покрывают 70,8 % земной поверхности и имеют среднюю глубину 3,96 км. В каждом кубическом километре морской воды растворено 36 миллионов тонн твердых веществ. Средний химический состав растворенных в морской воде веществ: Cl – 55,07 %, Na – 30,62 %, Mg – 3,68 %, S – 2,73 %, Ca – 1,18 %, K – 1,10 %, Br – 0,19 %, C – 0,08 %, Sr – 0,02 %, B – 0,01 %.

Подавляющая часть воды на Земле сосредоточена в Мировом океане. Если гипотетически распределить всю воду планеты на поверхности шара с площадью равной земной, то мы получим слой воды мощностью 2,6 км. Толщина слоя пресной воды при этом составила бы 50 м. Из них 49,5 м – вода, сосредоточенная в полярных льдах и ледниках и только 0,5 м – вода, находящаяся в озерах и водохранилищах, т. е. доступная для использования человечеством. Наглядно это представлено на рис. 8.

Средний ионный состав океанской и пресной воды дан в табл. 5, состав озерных и речных вод – в табл. 6 и 7.

Океан и атмосфера образуют единую систему. Основным источником, из которого углекислый газ поступает в атмосферу, является океан, в котором в настоящее время растворено в 60 раз больше углерода, чем его содержится в углекислом газе атмосферы (Брокер, 1983).

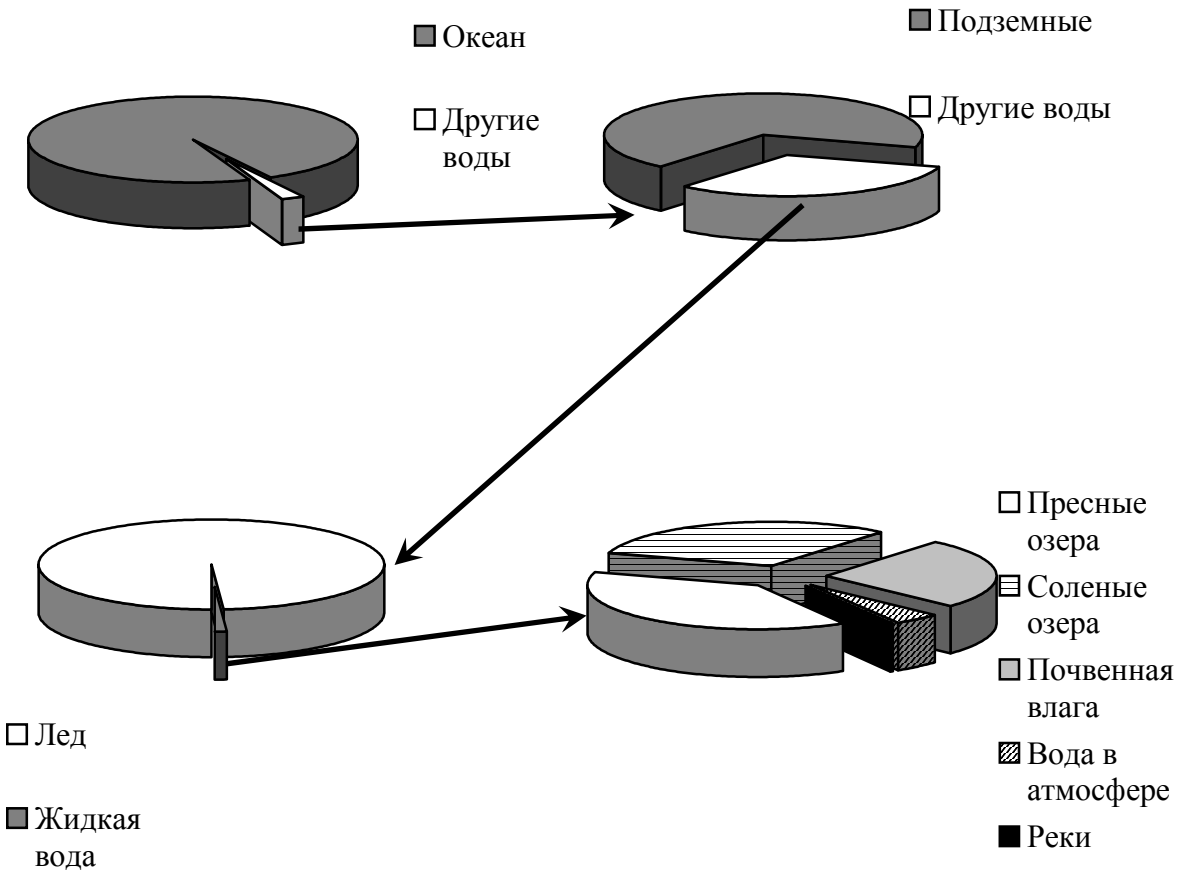


Рис. 8. Состав гидросферы по классам вод

Таблица 5

Средний ионный состав (в %) морской и пресной воды

Растворенные вещества	Океан	Пресные воды
CO_3^{2+}	0,41	**35,15**
SO_4^{2-}	7,68	12,14
Cl^-	**55,04**	5,68
NO_3^+	–	0,90
Ca^{2+}	1,15	**20,39**
Mg^{2+}	3,69	3,41
Na^{2+}	**30,62**	5,79
K^{2+}	1,10	2,12
$(Fe, Al)_2O_3$	–	2,75
SiO_2	–	11,67
Sr^{2+}, H_3BO_3, Br^-	0,31	–

Таблица 6

Средний состав (в %) озерных вод

Главные компоненты (концентрации > 1 мг·л$^{-1}$)		Микрокомпоненты (концентрации < 1 мг·л$^{-1}$)		Следовые вещества (мкг·л$^{-1}$)
$Ca^{2+}+HCO_3^-$	64	NO_3^-	73	Cu
$Mg^{2+}+SO_4^{2-}$	17	HPO_4^{2-}	16	Co
$Na^+ + Cl^-$	16	$HsiO_3^-$	10	Mo
K^+	3			Mn
$H^+ + F^-$				Zn
Fe^{2+}				B
NH_4^{2+}				V

Таблица 7

Средний состав речных вод (мг·л$^{-1}$) (Wetzel, 2001)

Регион	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Na^+	K^+	CO_3^{2-}	SO_4^{2-}	Cl^-	NO_3^-	Fe_2O_3	SiO_2	Сумма
Северная Америка	21,0	5,0	9,0	1,4	68,0	20,0	8,0	1,0	0,16	9,0	142
Южная Америка	7,2	1,5	4,0	2,0	31,0	4,8	4,9	0,7	**1,4**	11,9	69
Европа	**31,1**	**5,6**	5,4	1,7	**95,0**	**24,0**	6,9	**3,7**	0,8	7,5	**182**
Азия	18,4	**5,6**	5,5	**3,8**	79,0	8,4	8,7	0,7	0,01	11,7	142
Африка	12,5	3,8	**11,0**	0,0	43,0	13,5	**12,1**	0,8	1,3	**23,2**	121
Австралия	3,9	2,7	2,9	1,4	31,6	2,6	10,0	0,05	0,3	3,9	59
Весь мир	15,0	4,1	6,3	2,3	58,4	11,2	7,8	1,0	0,67	13,1	120

Атмосфера

Воздушная оболочка составляет 0,0001 % (10^{-6}) массы Земли, сильно перемешана, состоит из азота, кислорода и аргона на 99,9 %. За счет динамической активности земной атмосферы перераспределяется получаемая Землей солнечная энергия. Атмосфера Земли – это рабочее тело «тепловой машины» планеты. Азот практически не участвует в геохимических процессах и поэтому накапливается в атмосфере, как и аргон. Кислород циркулирует в ионосфере, океане, биосфере и осадочных породах. Количество его в атмосфере определяется скоростью химических реакций и фотосинтеза, которые связывают свободный кислород атмосферы с восстановленным углеродом и частично депонируют его в осадочных породах. По количеству молекул в атмосфере 79 % N_2, 20 % O_2, 1 % Ar. Остальные составляющие атмосферы имеют столь низкую

концентрацию, что она выражается не в процентах, а в млн.$^{-1}$ Таковы CO_2 (340), Ne (18), He (5), O_3 (2) (Ингерсол, 1983).

Нижняя часть атмосферы – *тропосфера* мощностью 12–15 км, составляющая 80 % массы атмосферы. Затем на высоте от 20 до 40 км лежит тонкий *озоновый слой*. Выше *тропопаузы* расположены 40 км *стратосферы*, на которую приходится примерно 19 % массы атмосферы. Следующие за *стратопаузой* 800–1300 км занимает *ионосфера* (0,9 % массы атмосферы), над ней находится *экзосфера*, простирающаяся до 10 000 км.

Атмосферу также подразделяют на хорошо перемешиваемую *гомосферу*, простирающуюся до высоты 120 км от поверхности Земли, и *гетеросферу*, где силы гравитации преобладают над перемешиванием. Они разделены турбопаузой.

Биосфера

Живая оболочка составляет $3 \cdot 10^{-9}$ массы Земли. Необходимо помнить, что она «теснейшим образом связана со строением земной коры, входит в ее механизм и в этом механизме исполняет величайшей важности функции, без которых он не мог бы существовать» (Вернадский, 2004. С. 56). На протяжении всей истории биосферы ее самыми влиятельными с точки зрения планетарных процессов составляющими были зеленые растения и микроорганизмы. Взаимодействие биосферы, гидросферы и атмосферы друг с другом и с наружными слоями земной коры не только всеобъемлюще, но и постоянно: это круговороты, состоящие из круговоротов, которые, в свою очередь, складываются из круговоротов. Добрая треть от всего числа химических элементов участвует в биологических круговоротах. Благодаря биологическим процессам в земной коре образовались массивные скопления кремния, железа, марганца, серы и углерода (Клауд, 1983). «Все минералы верхних частей земной коры – свободные алюмокремниевые кислоты (глины), карбонаты (известняки и доломиты), гидраты окиси железа и алюминия (бурые железняки и доломиты) и многие сотни других – непрерывно создаются в ней только под влиянием жизни» (Вернадский, 2004. С. 54).

Кислород атмосферы – продукт фотосинтеза зеленых растений. Количественные показатели биосферы в сопоставлении с другими оболочками Земли приведены в табл. 8. Несмотря на ничтожную, по сравнению с другими геосферами массу, биосфера – наиболее могущественная по своей трансформирующей силе оболочка Земли. Как писал В. И. Вернадский, «с исчезновением жизни на земной поверхности шли бы лишь медленные, от нас скрытые изменения, связанные с земной

тектоникой… Исчезли бы главные деятели процессов выветривания… Неизбежно установилось бы химическое равновесие, химическое спокойствие, которое временами и местами нарушалось бы привносом веществ из земных глубин» (2004. С. 55). О структуре биосферы, ее химическом составе и функциональных характеристиках можно судить по материалам табл. 9–13.

Таблица 9

Сравнение биосферы с другими геосферами Земли (Акимова, Хаскин, 2000)

Геосферы	Масса, Тт	Разнообразие состава	Время оборота состава, лет
Литосфера	$2{,}5 \cdot 10^6$	1,85	$5 \cdot 10^7$
Гидросфера	$1{,}4 \cdot 10^6$	0,12	$2 \cdot 10^4$
Атмосфера	$5{,}2 \cdot 10^3$	0,38	$3 \cdot 10^4$
Биота биосферы	2,1	4,50	10

Таблица 10

Биомасса растений и животных биосферы (Акимова, Хаскин, 2000)

Экосистемы	Биомасса (сухого вещества)	
	Гт	%
Континенты		
Растения	2 125	99,53
Животные	3	0,14
Океан		
Растения	3	0,14
Животные	4	0,19
Всего	2 135	100,00

Таблица 11

Средний химический состав живого вещества (Акимова, Хаскин, 2000)

Компоненты	%
Вода	63,80
Сухое вещество	36,20
Минеральные вещества	1,20
Органические вещества	35,00
Углерод	16,47
Водород	2,06
Кислород	16,10
Азот	0,30
Фосфор	0,02
Сера	0,02

Таблица 12

Количественная характеристика
биомассы и продуктивности биосферы (Акимова, Хаскин, 2000)

Показатели биомассы и продукции	10^9 т
Биомасса живого вещество биосферы	6 065
Сухое вещество биомассы биосферы	2 135
Органическое вещество биомассы биосферы	2 064
Годовая продукция живого вещества	590
Сухое вещество продукции	219
Органическое вещество продукции	212
Годовое потребление и выделение CO_2	360
Годовое потребление и выделение O_2	255
Годовой обмен метаболической воды	105
Годовой проток нетто-энергии фотосинтеза (10^{18} Дж)	11 800

Таблица 13

Сопоставление биосферы и техносферы

Сравниваемые показатели	Биосфера	Техносфера
Сферообразующее число биологических видов	10^7	1
Число контролируемых видов	10^7	10^4
Масса сферы, Гт	$5 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
в том числе активное вещество, Гт	10^4	15
неактивное, произведенное вещество, Гт	$4 \cdot 10^4$	$2 \cdot 10^4$
Кратность обновления активного вещества, год	0,1	0,1
Годовая нетто-продукция, Гт	625	1,5
Годовой расход органического вещества, Гт	212	24
Годовой расход энергии, ЭДж	12 000	450
Годовой расход воды, км^3	$3 \cdot 10^4$	$5 \cdot 10^3$
Степень замкнутости круговорота веществ, %	99,9	<10
Запас генетической информации, Гбит	10^6	7
Запас сигнальной информации, Гбит	–	8
Скорость переработки информации, бит/с	10^{36}	10^{16}
Информационная скорость эволюции, бит/с	0,1	10^7

Необходимо постоянно иметь в виду, что главными «действующими лицами» в функционировании биосферы являются не сразу бросающиеся в глаза яркие и часто экзотические представители многоклеточных животных и даже не деревья, образующие обширные леса, а микроскопические одноклеточные организмы, в первую очередь – прокариоты. Академик Г. А. Заварзин (1999; 2001; 2003) вообще считает,

что биосфера всегда состояла, главным образом, из бактерий, тогда как остальные организмы – не более чем добавление к бактериям. Как известно, бактериальные сообщества, в отличие от сообществ эукариотов, могут обеспечивать работу автономных, т. е. замкнутых полностью по всем элементам биогеохимических циклов.

Биомасса микроорганизмов океана составляет около трети всей биомассы биоты планеты, биомасса бактерий суши сравнима с биомассой растений. Таким образом, биомасса прокариот – от половины до 90 % всего живого вещества биосферы.

4. ПРИРОДНЫЕ ЦИКЛЫ

Экзогенный и эндогенный циклы

Весь взаимообмен между отдельными резервуарами – оболочками планеты – имеет циклический характер. Мы уже упоминали большой геологический цикл (см. рис. 7). Более подробное его рассмотрение позволяет выделить в нем два цикла, называемые в англоязычных источниках экзогенный и эндогенный (рис. 9). Циклы, в функционировании которых участвует биота, называются биогеохимическими. Схема такого цикла приведена на рис. 10.

Видно, что вовлеченные в биогеохимический цикл вещества составляют два больших «фонда»:

- *обменный фонд*, вещество которого совершает постоянную циркуляцию между живыми организмами и окружающей их средой;
- *резервный фонд*, вещество которого не участвует в данный момент в кругообороте, но которое может быть вовлечено. По месту сосредоточения большинства вещества резервного фонда все биогеохимические циклы разделяют на осадочные циклы (резервный фонд в земной коре) и циклы газообразных веществ (резервный фонд в атмосфере).

Гидрологический цикл

С детства, еще из учебников природоведения, всем памятен наиболее простой и наглядный «кругооборот воды в природе», который представлен на рис. 10 как глобальный гидрологический цикл. Вода под действием энергии Солнца постоянно испаряется, конденсируется в атмосфере и в виде осадков возвращается на поверхность океана и континентов. Вертикальные потоки испарения и осадков хорошо сбалансированы между собой, как и потоки горизонтального транспорта в атмосфере (с поверхности океана на сушу) и поверхностного стока (с суши в океан).

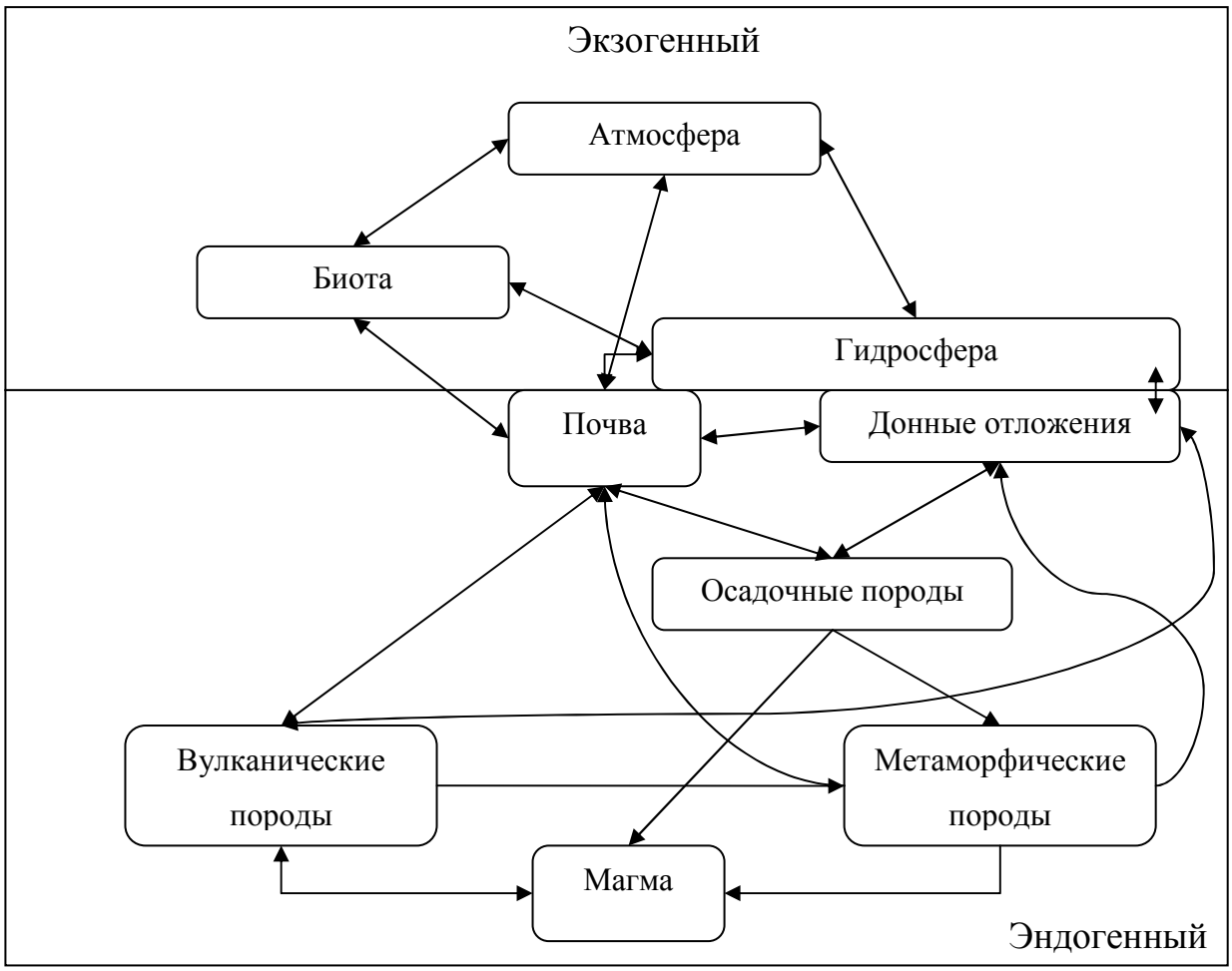


Рис. 9. Экзогенный и эндогенный циклы

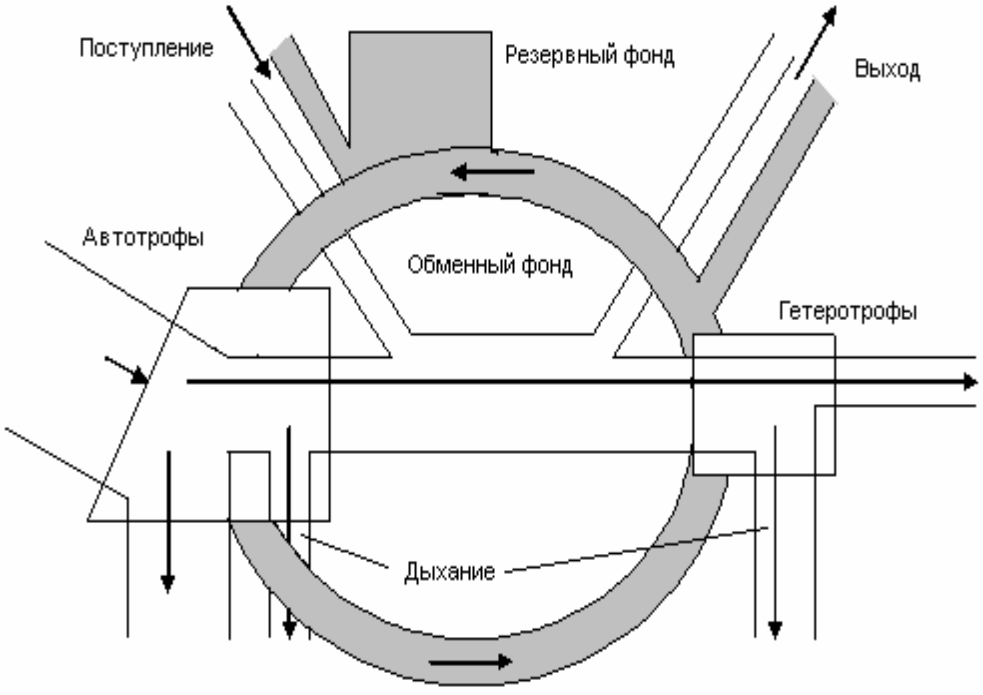


Рис. 10. Биогеохимический цикл на фоне упрощенной схемы потока энергии (по Одум, 1986. Т. 1. С. 202)

Рис. 11. Резервуары и круговорот воды на Земле. Объемы резервуаров в 10^3 км^3, потоки – в 10^3 км^3·год$^{-1}$

Циклы биогенных элементов

Другой пример глобального цикла, также хорошо известный каждому со школьной скамьи, – цикл углерода, приведенный на рис. 12. Главный резервный фонд составляет углерод, растворенный в Мировом океане, оперативно доставляемый атмосферой в регионы, где происходит наиболее интенсивное связывание углекислоты в процессе фотосинтеза. Колоссальные количества углерода ежегодно связываются и трансформируются биотой, играющей в этом цикле ведущую роль. Тесно связан с углеродным циклом и цикл кислорода, резервный фонд которого в атмосфере, как мы уже отмечали выше, создан исключительно благодаря деятельности биоты. Два главных процесса, постоянно осуществляющихся биотой – продукция и деструкция органического вещества (фотосинтез и дыхание/брожение) сводятся к чрезвычайно простому уравнению реакции:

$$n\mathrm{CO_2} + n\mathrm{H_2O} \leftrightarrow (\mathrm{CH_2O})_n + n\mathrm{O_2}.$$

Естественно, это – крайняя степень упрощения, биохимические и биофизические механизмы обеих реакций достаточно сложны, но данная форма записи достаточно наглядно демонстрирует неразрывную связь циклов углерода и кислорода. Большая часть органического углерода находится в керогене.

Не менее важны, хотя и меньше известны, циклы других необходимых для построения живого вещества элементов – азота и фосфора. Резервный фонд первого находится в атмосфере (рис. 13), второго – в литосфере.

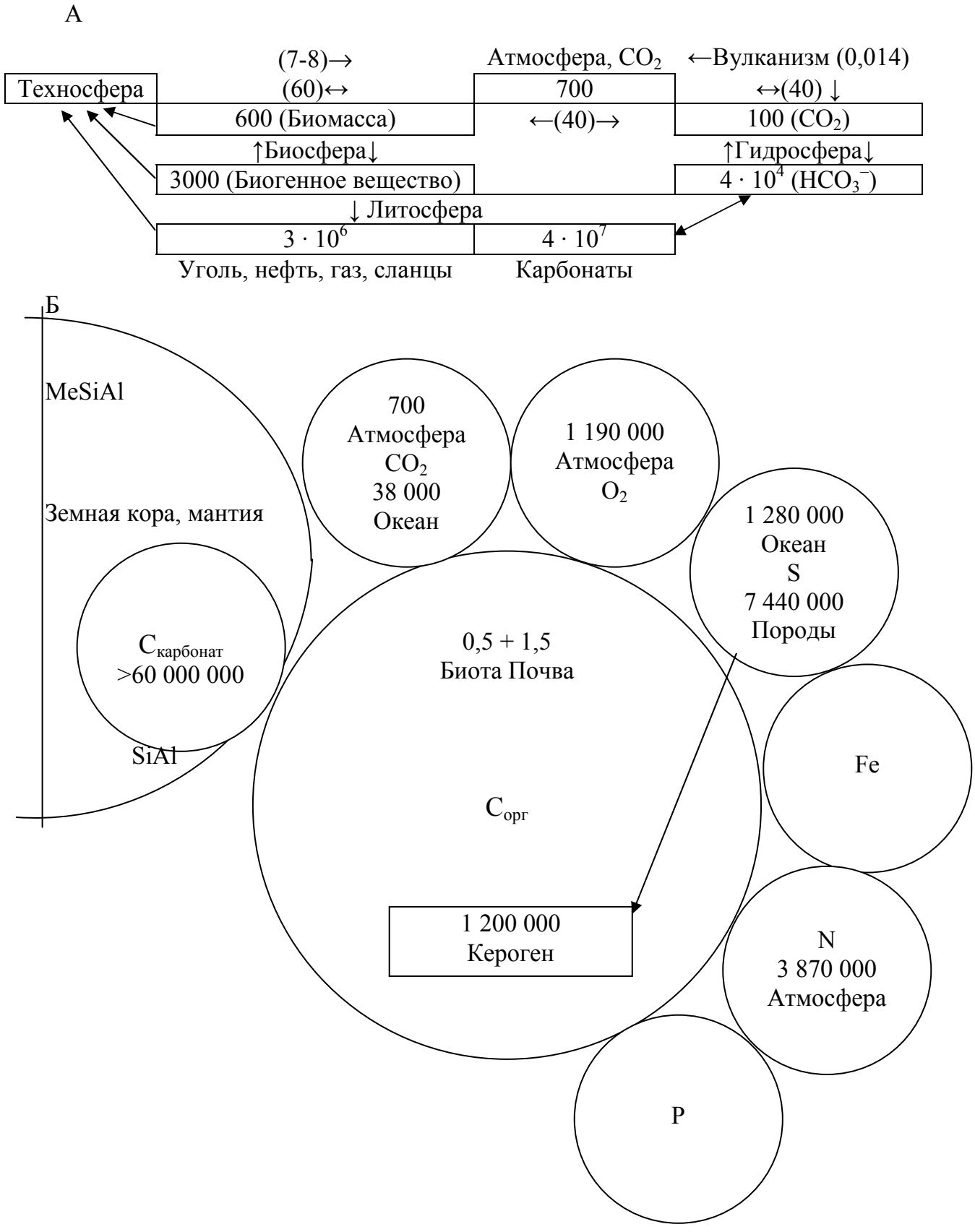


Рис. 12. Глобальный круговорот углерода:

А – обмен между резервуарами (по Акимова, Хаскин, 2000); Б – биогеохимический цикл в сопряжении с другими элементами (по Добрецов, 2005, изм.) (в резервуарах в Гт, потоки – в Гт·год$^{-1}$)

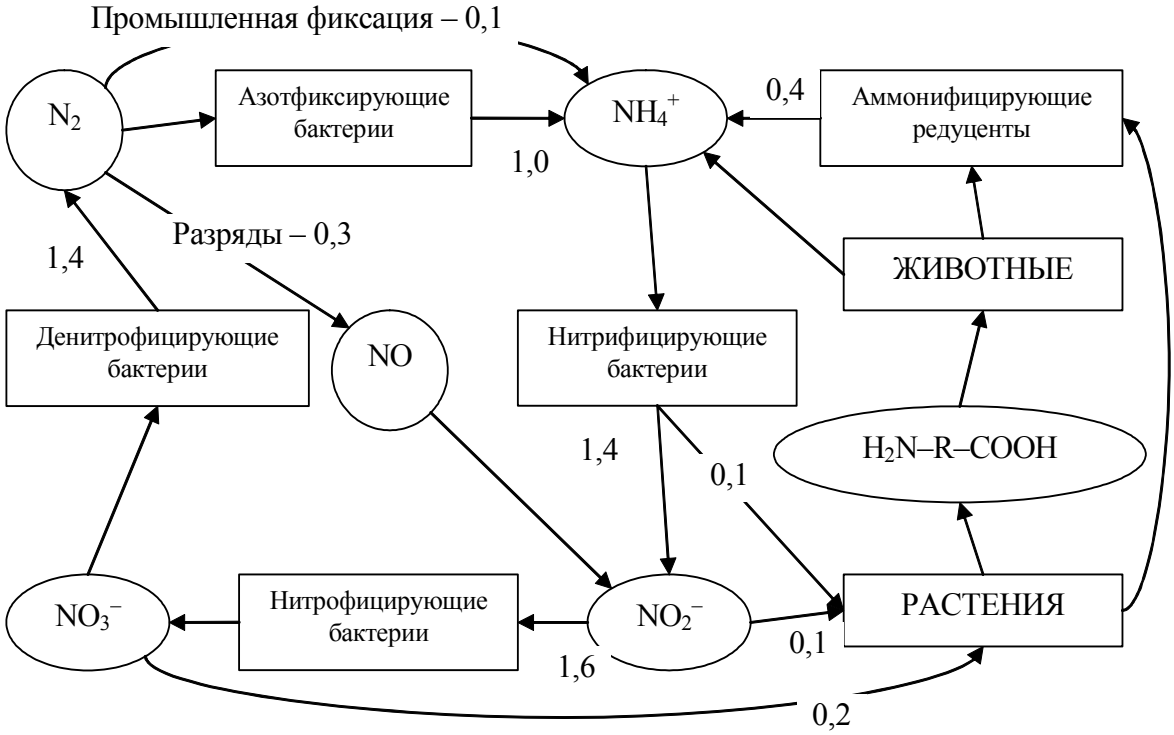


Рис. 13. Круговорот азота (в Гт·год$^{-1}$)

Являясь самым массовым газом в атмосфере, азот, тем не менее, не может напрямую вовлекаться зелеными растениями в биогеохимический цикл. Молекулярный азот – вещество крайне инертное и в реакции вступать не расположенное. Два атома в его молекуле прочно удерживаются тремя ковалентными связями: $N \equiv N$. Для их разрыва и превращения молекулярного азота в вещества, которые растения способны усваивать и включать в свой метаболизм, необходимо затратить энергию и энергию достаточно значительную.

В атмосфере некоторое количество азота превращается в окись и двуокись азота, которые, связываясь с молекулами воды, переходят в ионную форму нитритов и нитратов. При этом затрачивается энергия электрических разрядов. Таким путем вовлекается в биогеохимический цикл примерно 20 % всего участвующего в нем азота. Весь остальной азот становится доступен растениям и, следовательно, остальной биоте только благодаря деятельности прокариотических микроорганизмов – бактерий, способных усваивать молекулярный азот, превращая его в ионы аммония:

$$N_2 + 2H_2O + 2(CH_2O) \rightarrow 2NH_4^+ + 2CO_2.$$

Приведенное уравнение реакции – не более чем схема, поскольку реальные процессы намного сложнее. Достаточно упомянуть, что для

фиксации азота бактерии используют энергию, получаемую при разложении значительно большего количества органического вещества, чем это следует из приведенного уравнения. На связывание 1 г азота расходуется энергия, заключенная примерно в 10 г углеводов. Микробиологическое связывание азота постоянно происходит с мощностью примерно 1 г·год$^{-2}$·м$^{-2}$. Образование из ионов аммония нитрит- и нитрат-анионов может происходить уже самопроизвольно в присутствии кислорода, а вот образование из неорганических веществ (аммония, нитритов, нитратов) аминокислот и нуклеотидов, белков и нуклеиновых кислот возможно только в результате биохимических реакций, осуществляющихся растениями. Организмы биоты, использовав азот, возвращают его в атмосферу. Цикл замыкается.

Значительно проще биогеохимический круговорот фосфора (рис. 14). В результате эрозии фосфаты вымываются из богатых ими осадочных и вулканических пород, в растворенной форме усваиваются растениями, включаясь в состав живого вещества. В организмах фосфор используется для построения нуклеиновых кислот и как важный компонент «энергетической валюты» биохимии – АТФ. По использовании, фосфор выводится из биоты вновь в форме фосфатов и захоранивается в донных осадках.

Рис. 14. Круговорот фосфора (по Одум, 1986. Т. 1. С. 210)

Если учитывать азот и фосфор в приведенном выше уравнении фотосинтеза/дыхания, то мы получим:

$$106\ CO_2 + 16\ NO_3^- + HPO_4^{2-} + 122\ H_2O + 18\ H^+ \leftrightarrow C_{106}H_{263}O_{110}N_{16}P + 138\ O_2.$$

Значения коэффициентов в этом уравнении будут увеличиваться по мере учета все новых и новых элементов, участвующих в построении живого вещества.

Кроме вышерассмотренных к числу «больших» элементов, необходимых для жизни, относится сера. Резервный фонд ее, как и у фосфора, сосредоточен в осадочных породах. Цикл ее достаточно прост (рис. 15), но он интересен тем, что в нем очень существенную (едва ли не большую, чем в цикле азота) роль играют микроорганизмы.

Основной источник серы – выветривание, благодаря которому сера вовлекается в кругооборот из своего осадочного резервного фонда (сульфидсодержащих горных пород):

$$FeS_2 + 3.5\ O_2 + H_2O \rightarrow FeSO_4 + H_2SO_4.$$

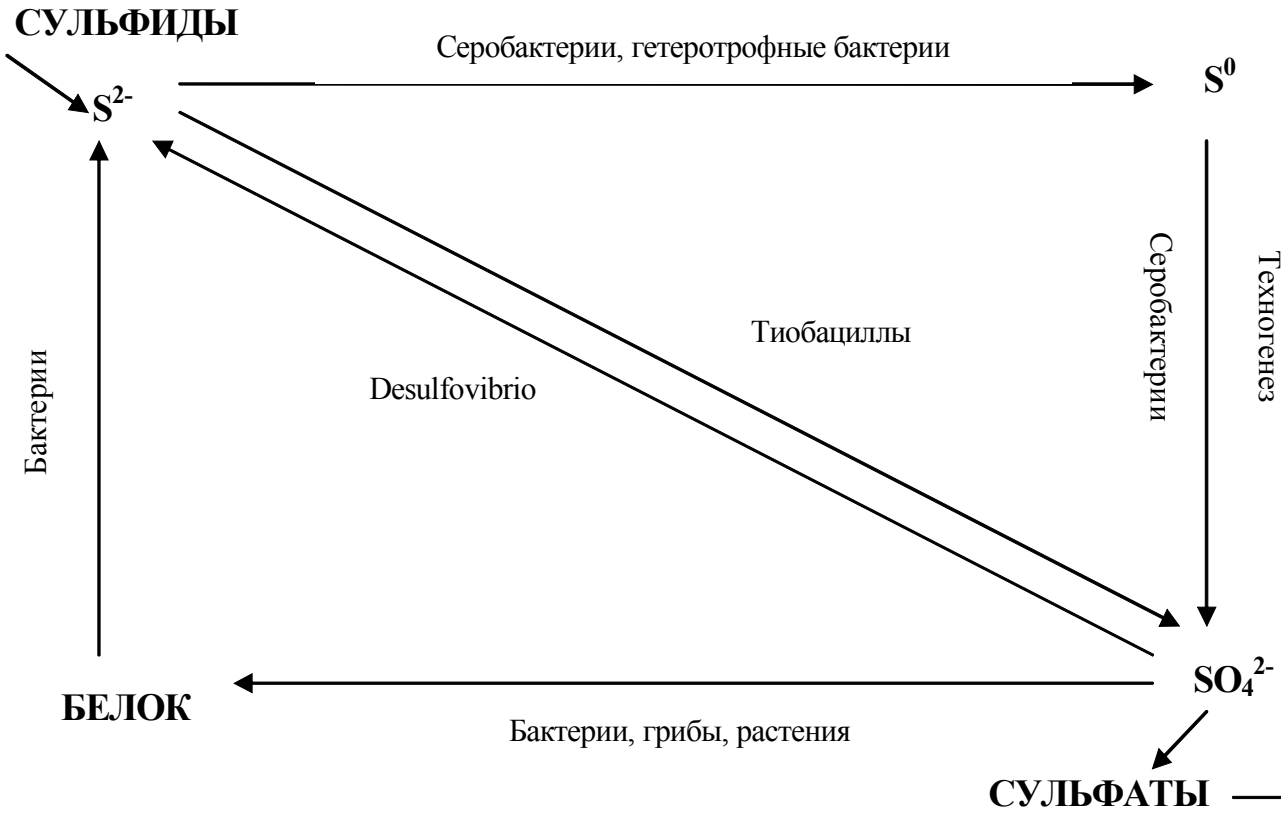


Рис. 15. Схема круговорота серы

Сульфатредуцирующие бактерии, использующие серу в качестве акцептора электронов (как мы – кислород) для извлечения необходимой

им энергии из органических веществ, образуют сероводород в отсутствие кислорода:

$$H_2SO_4 + 2(CH_2O) \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O + H_2S,$$

$$H_2SO_4 + 4H_2 \rightarrow 4\ H_2O + H_2S.$$

Примером таких бактерий является облигатный анаэроб *Desulfovibrio*.

В присутствии кислорода целый ряд серных бактерий окисляет сероводород до серы и серной кислоты:

$$H_2S + O \rightarrow S + H_2O,$$

$$S + 1{,}5\ O_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4.$$

Это, например, *Beggiatoa* и *Thiothrix*, которые накапливают серу внутри своих клеток. Бактерии рода *Thiobacillus* также окисляют сульфиты до серы и сульфатов, откладывая серу снаружи клеток:

$$2\ Na_2S_2O_3 + O_2 \rightarrow 2S + 2Na_2SO_4.$$

Главным образом, благодаря этим и подобным им бактериям и сформировались современные запасы самородной серы. В отсутствие кислорода бактерия *Thiobacillus denitrificans* окисляет серу и сульфиты до сульфатов, используя нитраты. Здесь мы видим связь циклов азота и серы:

$$5S_2O_3^{2-} + 8NO_3^- + 2\ HCO_3^- \rightarrow 10\ SO_4^{2-} + 2\ CO_2 + H_2O + 4N_2,$$

$$5S + 6\ NO_3^- + 2CO_3^- \rightarrow 5\ SO_4^{2-} + 2CO_2 + 3N_2.$$

Существуют и бактерии, использующие серу в хемосинтезе органического вещества – зеленые серные бактерии:

$$CO_2 + 2\ H_2S \rightarrow (CH_2O) + H_2O + 2S,$$

$$2CO_2 + 2H_2O + H_2S \rightarrow 2(CH_2O) + H_2SO_4$$

и пурпурные бактерии:

$$2\ CO_2 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O \rightarrow 2(CH_2O) + Na_2SO_4 + H_2SO_4.$$

Транспорт любых веществ между оболочками Земли можно достаточно наглядно описать с помощью предложенной С. Манахэном универсальной схемы (рис. 16).

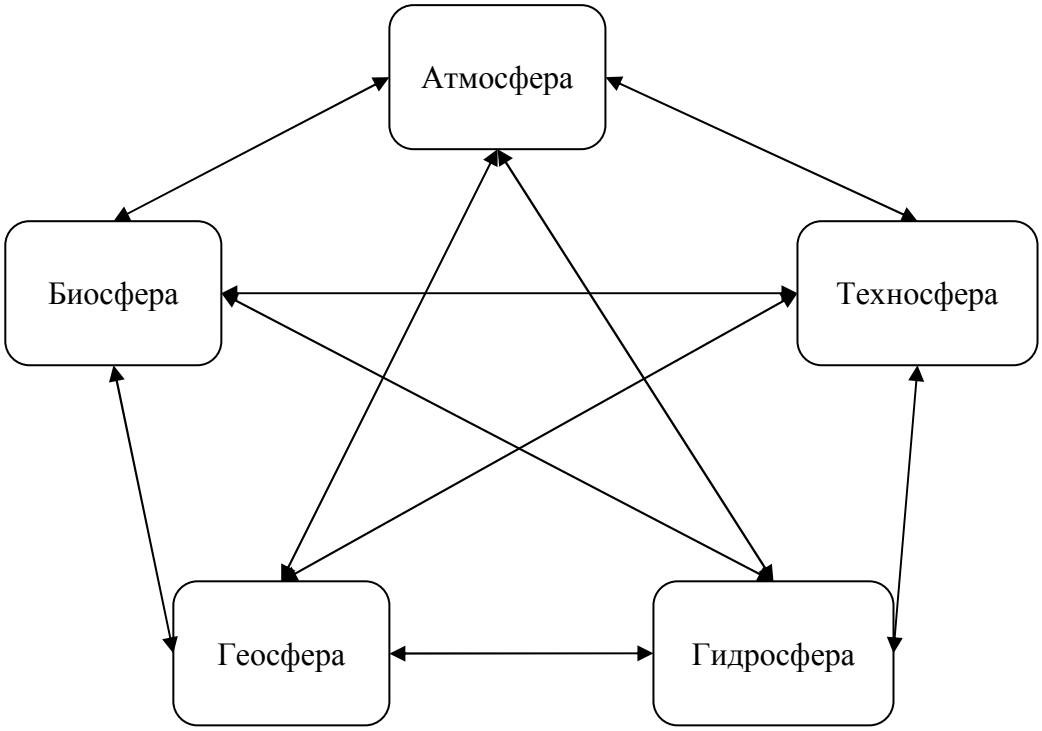


Рис. 16. Универсальная схема для описания циркуляции веществ между резервуарами Земли

5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Понятие о загрязняющих веществах, типы загрязняющих веществ

Любая деятельность любой системы, направленная на поддержание организованности внутри нее, вызывает снижение организованности вне системы. Системы существуют за счет экспорта энтропии вовне. Для неравновесной динамической системы, каковыми являются все биологические системы, существовать, не нарушая ничего в мире, невозможно. Это относится и к любому живому организму, и к надорганизменному образованию, и к человеческому обществу. Необходимо различать нарушения окружающей среды, производимые человеком как биологическим объектом, и нарушения окружающей среды, производимые человеком, как частью созданной им техносферы.

Загрязнение

Загрязнение можно определить как поступление любого вещества или материала в неположенное место

Петров, 1998. С. 150

Прежде чем говорить о загрязнении, следует определиться с тем, что мы будем понимать под этим словом. Интуитивно каждый понимает, что такое загрязнение, но когда речь заходит о том, чтобы дать четкое его определение, мы сталкиваемся с множеством формулировок. Несколько примеров:

«Любые изменения воздуха, вод, почв или пищевых продуктов, оказывающие нежелательное воздействие на здоровье, выживаемость или деятельность человека, называются загрязнением» (Миллер, 1993. Т. 1. С. 37)	На первое место вынесено нежелательное воздействие на человека
«Загрязнением называют поступление в окружающую среду любых твердых, жидких и газообразных веществ, микроорганизмов или энергий (в виде звуков, шумов, излучений) в количествах, вредных для здоровья человека, животных, состояния растений и экосистем» (Коробкин, 2000. С. 279).	На первое место вынесен вред для человека и экосистем
«Загрязнение есть неблагоприятное изменение окружающей среды, которое целиком или частично является результатом человеческой деятельности, прямо или косвенно меняет распределение приходящей энергии, уровни радиации, физико-химические свойства окружающей среды и условия существования живых существ» (Рамад, 1981. С. 167).	Изменение, являющееся результатом человеческой деятельности
«Привнесение в какую-либо среду новых не характерных для нее в рассматриваемое время неблагоприятных физических, химических и биологических агентов или превышение естественного среднемноголетнего уровня этих агентов в среде называется загрязнением» (Сытник, 1987. С. 389)	Неблагоприятность для среды

Наиболее приемлемым остается, все-таки, давно известное человечеству понимание того, что «загрязнение – все то, что не в том месте, не в то время и не в том количестве, какое естественно для природы,

что выводит ее системы из состояния равновесия, отличается от обычно наблюдаемой нормы и/или желательного для человека» (Реймерс, 1998. С. 130).

Создано множество классификаций загрязнений.

1. По объектам: загрязнение вод (поверхностных и подземных), загрязнение атмосферы, загрязнение почв, загрязнение космического пространства и т. п.
2. По масштабам: локальное, региональное, глобальное.
3. По природе действующих факторов: физическое, химическое, биологическое (см. рис. 16).
4. По характеру воздействия на объекты окружающей среды (см. табл. 14).

Большинство загрязнителей – химические вещества, возникающие в качестве побочных продуктов или отходов добычи, переработки и использовании ресурсов. Имея в виду то, что предметом нашего изучения является именно «Химия окружающей среды», мы в первую очередь и наиболее подробно остановимся на химических загрязнениях.

В настоящее время в повседневном использовании в мире применяется около 80 000 синтетических веществ. В ходе промышленного и сельскохозяйственного производства образуется порядка 100 000 веществ. Так или иначе, все эти вещества попадают в окружающую среду. Для того чтобы можно было охватить все многообразие загрязняющих химических агентов в среде, нам необходима классификация.

Загрязнители чрезвычайно разнообразны и, по самому определению, один источник загрязнения может давать большое число загрязнителей. Можно различать несколько разных типов загрязнителей, хотя это деление достаточно условно и многие загрязнители могут быть отнесены к нескольким типам. Можно классифицировать загрязняющие вещества *по их поведению в окружающей среде*.

Разложимые биологически вещества – те, которые подвергаются атаке микроорганизмов, ведущей к их деградации и полному удалению. Обычно это отходы жизнедеятельности организмов и включают наиболее распространенные загрязнители: хозяйственно-бытовые стоки. Сюда же можно отнести стоки сельского хозяйства и пищевой промышленности. Поскольку эти вещества являются подходящим субстратом для микробной активности, биоразложимые вещества остаются в активном состоянии до тех пор, пока они не захораниваются достаточно глубоко в осадки или не разлагаются полностью.

Таблица 14

Классификация загрязнения среды по характеру воздействия (Коробкин, 2000)

<table>
<tr><td colspan="7">ЗАГРЯЗНЕНИЕ СРЕДЫ</td></tr>
<tr><td colspan="5">ИНГРЕДИЕНТНОЕ
(совокупность веществ, чуждых естественным биогеоценозам)</td><td>ПАРАМЕТРИЧЕСКОЕ
(изменения качественных параметров окружающей среды)</td><td colspan="3">БИОЦЕНОТИЧЕСКОЕ
(нарушение в составе и структуре популяций и сообществ)</td><td>СТАЦИАЛЬНО-ДЕСТРУКЦИОННОЕ
(преобразования ландшафтов)</td></tr>
<tr><td colspan="2">Минеральное</td><td colspan="3">Органическое</td><td>Электромагнитное</td><td colspan="3">Комплексный фактор беспокойства</td><td>Вырубка лесных насаждений</td></tr>
<tr><td>Продукты сгорания ископаемого топлива</td><td colspan="2">Продукты сгорания в ДВС</td><td>Бытовые стоки и мусор</td><td></td><td>Тепловое</td><td colspan="3">Нарушение баланса популяции</td><td>Зарегулирование водотоков</td></tr>
<tr><td>Отходы химических производств</td><td colspan="2">Ядохимикаты и удобрения</td><td>Микробиологические препараты</td><td></td><td>Шумовое</td><td rowspan="5">Интродукция и акклиматизация видов</td><td rowspan="5">Сбор, отлов, отстрел, браконьерство</td><td rowspan="5">Перепромысел</td><td>Карьерная разработка ископаемых</td></tr>
<tr><td>Шахтные отвалы и терриконы</td><td colspan="2">Аварийные сбросы в акваториях</td><td>Отходы пищевой промышленности</td><td></td><td>Световое</td><td>Дорожное строительство</td></tr>
<tr><td>Отходы металлургии</td><td colspan="2">Нефтедобыча и нефтепереработка</td><td>Отходы животноводческих ферм</td><td></td><td rowspan="4">Радиационное</td><td>Эрозия почв</td></tr>
<tr><td colspan="3">Прочие</td><td colspan="2">Прочие</td><td>Осушение земель</td></tr>
<tr><td colspan="5"></td><td>Урбанизация</td></tr>
<tr><td colspan="5"></td><td>Лесные и степные пожары</td></tr>
</table>

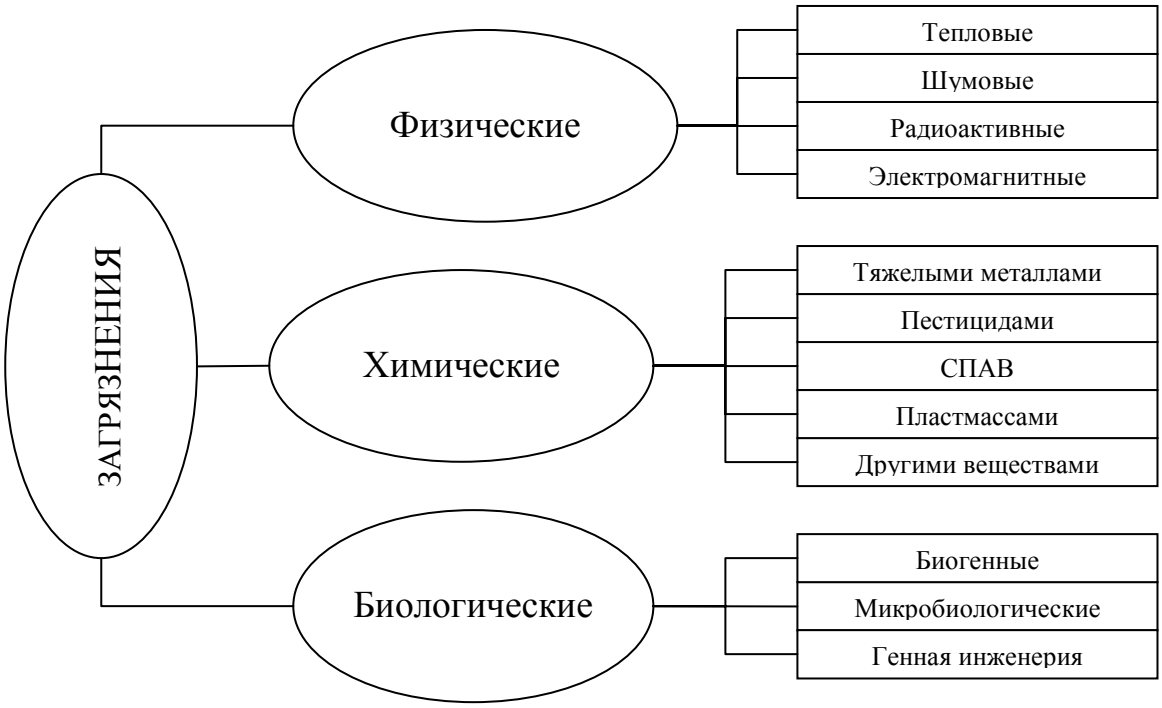


Рис. 16. Классификация загрязнений по природе действующего агента (Коробкин, 2000)

Биологически неразложимые вещества не изменяются под действием микроорганизмов. *Инертные загрязнители*, такие как твердые частицы, тяжелые металлы, многие синтетические органические вещества сохраняются в окружающей среде в неизменной форме, несмотря на то, что они могут растворяться или транспортироваться.

Химически разложимые вещества, такие как, например, кислоты, уничтожаются в ходе химических реакций в окружающей среде.

Факторами, определяющими тяжесть воздействия загрязняющих веществ, являются:

1) их биологическая активность (сила токсического или другого воздействия на биоту);
2) концентрация;
3) время жизни в среде или устойчивость.

Природные и антропогенные загрязнения

Одна из причин, по которым мы отвергли определение загрязнения как «связанного с человеческой деятельностью» – то, что загрязнители попадают в окружающую среду не только в результате деятельности человека, но и «естественным путем». Отходы деятельности любой системы являются загрязнителями для остальных. Но в процессе эво-

люции биосферы возникли механизмы утилизации этих загрязнений и теперь продукты жизнедеятельности одних подсистем биосферы служат источниками существования других. В биосфере не существует «ресурсов», используемых для «продукции» (в обыденном понимании этих слов), как и не существует отходов. Производство органического вещества и его разложение в биосфере сбалансированы с точностью порядка 10^{-7}. Отходы жизнедеятельности животных (продукты выделения, фекальные массы, трупы животных) перерабатываются другими животными, минерализуются микроорганизмами и возвращаются в биотический круговорот. То же происходит с отмершими растениями. Углекислота, образуемая гетеротрофными организмами в процессе дыхания, повторно используется растениями для воссоздания органического вещества с помощью солнечной энергии. Кислород, побочный продукт, образуемый растениями в ходе фотосинтеза, изначально был ядовит для живых организмов, но жизнь выработала механизм его обезвреживания. Этот механизм оказался очень эффективным способом трансформации энергии и теперь распространен почти повсеместно в биосфере. Нам он известен как дыхание.

Природное загрязнение окружающей среды включает в себя и катастрофы. Наиболее яркими примерами здесь могут служить извержения вулканов. При этом необходимо помнить, что вулканическая активность обеспечивает и возврат в круговорот биосферы химических элементов из мантии Земли. Можно упомянуть и космические катастрофы, например, гипотетический гигантский метеорит с которым связывают массовое вымирание динозавров.

Очень многие вещества, рассматриваемые нами в данном курсе как загрязнители, поступают в окружающую среду, как в результате техногенной активности, так и из природных источников. Биогенные вещества (главным образом соединения азота и фосфора) – важнейшие компоненты бытовых и сельскохозяйственных сточных вод и естественные продукты метаболизма животных. Окислы серы и бенз(а)пирены попадают в атмосферу в ходе природных пожаров, многие металлы – благодаря вулканической активности, окись азота образуется при вспышках молний, нефть попадает в водоемы в районах естественных нефтепроявлений. Большое количество дисперсных веществ поступает в атмосферу естественным путем. Таковы продукты выветривания горных пород, частички почвы, морская соль.

Эруптивные газы вулканов (выделяющиеся при извержениях) содержат углекислый газ, сероводород, сернистый газ, соединения галогенов. Фумаральные газы (выделяемые в спокойном состоянии) – сер-

нистый, углекислый, сероводород, метан. Естественные гейзеры и геотермальные источники поставляют в атмосферу окиси углерода и серы в количествах, сопоставимых с выбросами тепловых электростанций. Только один такой источник может поставлять в среду ежегодно 200 тыс. т хлора, 100–1000 т аммиака, фтора, серной кислоты, 1000–10 000 т сероводорода (Сытник и др., 1987).

Антропогенное загрязнение отличается, пожалуй, в первую очередь, большей концентрацией загрязняющих веществ. Возникают необычные для биосферы сгущения обычно разреженных элементов, такие как свалки, отвалы, места захоронения отходов. Кроме того, современная цивилизация вынуждает биосферу к включению в биотические круговороты экзотических веществ, таких как, например, алюминий, синтетические элементы, ксенобиотики. Большая часть загрязнителей рассеивается и разлагается, и их концентрация снижается до безопасного уровня.

Точечные и диффузные источники загрязнения

Точечные источники – четко локализованные. Неточечные – трудноопределимые. Загрязнители могут поступать в окружающую среду из точечных источников или диффузно.

Точечный источник – одиночное место, которое может быть идентифицировано как источник загрязнения. Примерами может служить сточная труба по отношению к водотоку или водоему, крупное предприятие, город и т. п. Мониторинг точечных источников загрязнения значительно легче осуществлять, чем диффузных.

Диффузные выбросы не имеют такой легко устанавливаемой привязки к определенному месту. Они поступают сразу на большой площади, как, например, в случае с кислотными дождями, выпадающими сразу на площади водосборного бассейна, биогенными элементами, образующимися из удобрений и просачивающимися из почвы на значительной длине реки. Примером диффузного загрязнения может служить и поступление загрязняющих веществ с выхлопами автомобильных двигателей.

Виды загрязняющих веществ

Мы определили загрязнение как то, что находится не там, не тогда и не в том количестве, в котором ему положено быть. Любое инородное вещество как вредное, так и нейтральное, не оказывающее вредного воздействия на окружающую среду, можно определить как примесь или чужеродное вещество, в англоязычной, а по ее примеру теперь и в оте-

чественной литературе называемое *контаминантом* (*contaminant* (англ.) – примесь, инородное вещество, постороннее вещество, грязь).

Если вещества вызывают деградацию окружающей среды, они называются загрязнителями. Теперь и в русскоязычных публикациях загрязнители достаточно часто называют *поллютантами* (*pollutant* (англ.) – загрязняющий агент, загрязняющая примесь, загрязнение, токсичная составляющая).

Однако техногенные отходы, попадающие в природную среду, далеко не обязательно являются загрязнителями. Они могут служить пищей или субстратом для развития организмов, выигрывающих от их присутствия. Такие вещества становятся загрязнителями только в том случае, если их концентрации настолько велики, что они вызывают стресс у организмов или экосистем. Даже в этом случае некоторые специфические организмы могут выигрывать от присутствия этих отбросов.

Загрязнители воздействуют на природу несколькими путями. Некоторые из них токсичны, оказывая прямое действие на метаболизм водных организмов. Такие вещества называются *токсикантами*, или ядовитыми веществами. Практически нет загрязнителей токсичных для всех видов организмов (разве что высококонцентрированные вещества). Гораздо более обычно непрямое действие – неблагоприятное для организмов изменение физических или химических свойств среды. Сильное загрязнение полностью уничтожает жизнь и, соответственно, экологические системы. Для большинства типов и концентраций токсикантов, тем не менее, такое экстремальное воздействие не характерно. В большинстве случаев токсиканты избирательно удаляют чувствительные виды, создавая более благоприятные условия для других видов за счет появления новых источников пищи, новых местообитаний, исчезновения конкурентов или хищников. Таким образом, загрязнения вызывают экологические сдвиги. Это часто наблюдается в областях воздействия постоянных источников загрязнения. Среда в таких случаях постоянно изменена. Временные воздействия, как правило, не вызывают таких последствий.

Специфическую группу загрязнителей составляют *мутагены* – генетически активные вещества, вызывающие мутации (изменения) наследственной информации подвергающихся их действию организмов. В потомстве этих организмов могут проявляться мутантные – генетически измененные, особи. Мутагенное действие, как правило, сопряжено с канцерогенным для многоклеточных растений и животных. *Канцерогены* – вещества, стимулирующие рост злокачественных новообразований (раковых опухолей) у обработанных ими организмов. Иногда их

называют *онкогенами*. Кроме того, ряд веществ способен нарушать нормальное развитие эмбрионов многоклеточных организмов, вызывая появление измененных дефектных особей. Их не следует путать с мутантными особями. Такие вещества называются *тератогенами*.

Норма и патология биосистем

Для того чтобы измерить величину токсического действия вещества, следует определиться – какое состояние организма или экосистемы мы считаем нормальным, а какое – патологическим, ненормальным. Определить границы, при которых переходятся физиологические пределы, и оказывается воздействие на организмы чрезвычайно трудно, поскольку нет четких критериев различия между нормой и патологией. Норма – это образец, эталон, правило, а патология – это болезнь. В медицине, например, существуют две линии понимания нормы:

- статическая (гармония, сбалансированность, гомеостаз) и
- функциональная (работоспособность, жизнеспособность, активность, продуктивность, оптимальность).

Количественно в биологической и медицинской статистике норма оценивается как среднее арифметическое по данному признаку для популяции плюс-минус две величины стандартного отклонения (σ). Отклонение большее, чем на 2–3 σ – нарушение, патология.

По Н. С. Строганову норма:

1) на молекулярном уровне – определенная последовательность и соотношение биохимических процессов, обеспечивающих функционирование органелл, клеток и органов в пределах, свойственных виду;

2) на клеточно-органном уровне – рост и дифференцировка, деление клеток, их функционирование, обеспечивающее функционирование органа, в который входят данные клетки;

3) на организменном уровне – рост и развитие, размножение, плодовитость и качество потомства, все то, что обеспечивает сохранность вида.

С точки зрения сохранения устойчивого состояния окружающей среды нас не могут не интересовать вопросы определения нормального и патологического состояния экосистем, функционирование которых и стабилизирует окружающую среду. На надорганизменном уровне Н. С. Строганов предлагал рассматривать норму с точки зрения оценки человеком. Л. П. Брагинский предлагал рассматривать норму с точки зрения демэкологии и синэкологии. Демэкологические критерии нормы – сохранение равновесия между рождаемостью и смертностью в популяции, между полами в соотношениях, присущих данному виду. Преобладание

смертности и самцов – патология популяции. Для биоценоза нормой является сохранение устойчивой структуры биоценоза. Нарушение ее принимается за патологию. Для выражения понятий нормы и патологии экосистемы Л. П. Брагинским было введено понятие буферности. Буферность – мера устойчивости экосистемы, выражаемая как способность экосистемы переработать определенное количество токсиканта без проявлений интоксикации ее отдельных компонентов и сдвига равновесия в экосистеме. Нормальная экосистема – это система, сохраняющая свойство буферности, т. е. обладающая определенным потенциалом детоксикации. Основным критерием сдвига равновесия в экосистеме является устойчивое достоверное снижение соотношения первичной продукции и деструкции. Чем дальше от единицы это соотношение, тем больше нарушена экосистема. М. М. Камшилов рассматривал норму и патологию экосистем с позиций биотического круговорота, включающего в себя сеть выедания и сеть разложения. В норме хорошо развита первая, в патологии сеть разложения преобладает.

Токсикология

Токсикологией называется исследование неблагоприятного действия химических веществ на живые организмы путем изучения природы этого действия и оценки вероятности его возникновения (Matsui, 1991. P. 2). *Описательная токсикология* занимается, главным образом, биотестированием, т. е. определением воздействия тех или иных токсикантов на определенные организмы с тем, чтобы полученные оценки экстраполировать на людей или другие живые существа. *Токсикология механизмов действия (mechanistic toxicology)*, как и следует из ее названия, исследует механизмы действия токсикантов на живые организмы и пытается установить связь между структурой вещества и механизмом его действия. *Регуляторная токсикология* способствует принятию решений о допустимости использования того или иного вещества в хозяйственных целях на основе его токсикологических характеристик. *Токсикология окружающей среды (environmental toxicology)* или *экотоксикология*, оценивает воздействие веществ на экосистемы в целом, или на организм человека, через изменение характеристик окружающей среды.

Биотесты, биотестирование

Оценка токсического, мутагенного, тератогенного действия веществ в настоящее время выполняется с помощью биотестирования – лабораторного исследования воздействия вещества на живые организмы. Здесь, в связи с труднообозримым разнообразием веществ, посту-

пающих в окружающую среду, биологическое действие каждого из которых по возможности следует исследовать, мы сталкиваемся с необходимостью оперативного тестирования веществ. С одной стороны, следует выбирать такие показатели, которые дают быстрый ответ на воздействие токсиканта, с другой – чтобы результаты биотестирования могли давать прогностическую информацию, т. е. чтобы полученные результаты отражали реальные процессы, происходящие в окружающей среде.

Чрезвычайно важен выбор тест-объектов. *Индикаторные* организмы чутко реагируют на действие токсиканта. *Представительные* – близкие к той группе, которую мы хотим защищать, или характерны именно для тех экосистем, в которые поступает тестируемое вещество.

В водной токсикологии широко применяются дафнии – своеобразные «белые мыши» гидробиологии. Они имеют короткий жизненный цикл, удобны при культивировании, дают возможность оценивать выживаемость, плодовитость, качество потомства, развитие и рост молоди, сроки созревания, кроме того – дафнии широко распространены в водоемах по всему земному шару. Надо отметить, что количество тест-объектов и тест-функций уже сейчас чрезвычайно велико и продолжает расти. Только немногие слабые стороны биотестирования приведены в табл. 15.

Таблица 15

Источники разброса результатов при биотестировании

Природа источника	Варьирующий показатель	Разброс значений
Возраст тест-организмов	старые – молодые	0,01–1000
Пол тест-организмов	самцы – самки	0,5–5
Генетические вариации	более устойчивые – менее устойчивые	1–100
Акклиматизация	адаптированные – неадаптированные	1–10
Продолжительность опыта	короткие – длинные	1–100

Как пишет С. Э. Йоргенсен (Jørgensen, 1998), если учесть, что для предсказания поведения в окружающей среде каждого из генерируемых в техносфере 100 000 соединений мы должны знать, по крайней мере, 25 характеристик и для прогноза его воздействия на биоту нужно изучить его взаимодействие пусть не с 5 000 000 видов, населяющих планету, а лишь с 25 000 «ключевых» видов, то мы получим количество необходимых исследований около $7{,}25 \cdot 10^{10}$, что, естественно, совершенно нереально.

Надо отметить, что биотестирование давно критикуется и в практику экологического прогнозирования широко внедряется экотестирование (эксперименты с модельными экосистемами и моделями экосистем, см.: Зилов, 1990, 1992), тем не менее, в практике охраны окружающей среды биотестирование прочно занимает ключевые позиции в вопросах установления токсического действия загрязнителей на организмы.

Токсичность

Всякое отклонение от физиологической нормы рассматривается как нарушение. Нарушение биологической нормы расценивается как проявление токсического действия, хозяйственной нормы – как результат токсического действия загрязнителей.

В определении критерия токсичности приняты два подхода:

- медицинский, в основе которого лежит понятие физиологической нормы;
- биологический, опирающийся на биологическую и хозяйственную нормы.

Самым простым и наглядным критерием токсичности является выживаемость – получение ответа «погиб–выжил».

Критериями токсического действия на водоросли могут служить изменение численности клеток, изменение последовательности прохождения стадий развития, способность клеток к размножению. Для зоопланктона предлагались такие критерии токсичности, как выпадение отдельных видов из состава сообщества, нарушение партеногенетических циклов, изменение плодовитости, снижение биомассы. Для рыб предлагалось оценивать токсическое действие по плодовитости, качеству потомства. Можно измерять темпы роста, интенсивность газообмена, сердечный ритм, гематологические показатели, электропроводность тканей. Используют также поведенческие реакции, интенсивность фотосинтеза, плазмолиз, движение протоплазмы, свечение клеток в УФ-свете, люминесценцию светящихся бактерий и многие другие показатели.

Острые опыты продолжаются 1, 2, 4 сут., *хронические* – от 10 до 90 сут. Наиболее разумным представляется совмещение экспресс-методов и длительных опытов.

Прямая токсичность подразделяется на: *острую токсичность*, когда большая доза яда за короткий промежуток времени вызывает быстрый летальный исход, и *хроническую токсичность*, когда низкая доза яда за длительный промежуток времени приводит к летальному или сублетальному эффекту. Кроме того, выделяют еще *кумулятивную токсичность*, при которой токсический эффект нарастает или усугубляется с накоплением действующего агента.

Токсическая концентрация вызывает нарушение физиологических функций организма, которое может закончиться либо выздоровлением, либо гибелью организма. *Минимально действующая концентрация* – та концентрация вещества, которая начинает оказывать отрицательное действие на организм и достоверно изменяет его биологические показатели. *Минимально токсическая концентрация* вызывает начальные, клинически достоверные признаки отравления. *Максимально переносимая концентрация* вызывает резко выраженные признаки отравления. *Летальная концентрация* приводит к гибели организма. При оценке токсического действия любого вещества на графике «доза – эффект» (концентрация – эффект, экспозиция – эффект) можно выделить три зоны: витальная, сублетальная, летальная.

Существует ряд измерений токсичности:

- Полулетальное время (LT_{50}) – время, за которое данная концентрация тестируемого вещества вызывает гибель половины подопытных организмов.
- Полулетальная концентрация (CL_{50}), или доза (LD_{50}) – концентрация или доза тестируемого вещества, вызывающая за данное время гибель половины подопытных организмов.
- $CL_{100acuta}$ – острая летальная концентрация, вызывающая гибель всех подопытных организмов в остром опыте.
- $CL_{100chronica}$ – хроническая летальная концентрация, вызывающая гибель всех подопытных организмов в хроническом опыте.

Определение ПДК

В настоящее время принято, что предельно допустимая концентрация (ПДК) – количество вредного вещества в окружающей среде – при постоянном контакте или при воздействии на организм человека в течение заданного промежутка времени не вызывает необратимых (патологических) изменений в нем и у его потомства.

Концепция ПДК базируется на двух предположениях:

1) эффект любого химического фактора пропорционален его интенсивности и выражается формулой «доза–время–эффект»;
2) биологическое действие любого химического фактора подчиняется принципу пороговости, ниже которого не обнаруживается реакция организма.

Соответственно, в основе нормирования лежит максимальная недействующая доза.

Для воздушной среды различают ПДК для атмосферного воздуха и для рабочей зоны. При этом существуют максимально разовая доза и среднесуточная. Первая устанавливается из условия отсутствия рефлекторных реакций в организме в течение 20 мин.

Разработаны ПДК для водных объектов хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного водопользования. При установлении ПДК для воды учитываются три признака вредности:

1) общесанитарный;
2) органолептический;
3) санитарно-токсикологический.

Лимитирующий признак вредности. ПДК химического соединения в водоеме устанавливается по тому признаку вредного действия, который характеризуется наименьшей концентрацией.

Эффект суммарного действия вредных веществ с одним и тем же лимитирующим признаком вредности суммируется.

$$aA^{-1} + bB^{-1} + ... + nN^{-1} \le 1,$$

где $a, b, ..., n$ – концентрации веществ, для которых установлены ПДК $A, B, ..., N$.

Необходимо помнить, что разные типы загрязнений присутствуют совместно. Они взаимодействуют друг с другом. При этом их токсичность изменяется. Например, закисление или образование соединений с органическими веществами увеличивает токсичность ионов многих металлов. Поэтому при установлении ПДК следует учитывать разные виды взаимодействия веществ друг с другом: *аддитивность* – простое суммирование эффекта, *антагонизм* – взаимное ослабление действия веществ, *синэргизм* – взаимное усиление действия, превосходящее аддитивный эффект. Кроме того, следует помнить о возможности *биоаккумуляции* – накоплении поступающего с пищей или водой яда в организме, *биоконцентрации* – адсорбции токсического вещества кожными покровами или органами дыхания, *биомагнификации* – роста концентрации токсического вещества в пищевой цепи.

ХИМИЧЕСКОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ ГИДРОСФЕРЫ

Обзор рассмотрения химического загрязнения окружающей среды наиболее уместно начать с гидросферы. Дело в том, что практически все химические агенты загрязнения проявляют свою токсичность именно в водной фазе, кроме того, загрязнение и атмосферы, и геосферы немедленно сказывается на гидросфере.

В XXI в. вода стала лимитирующим фактором для существования человечества. В табл. 16 приведены данные о подушевом потреблении воды современного человека. Безвозвратное потребление воды человечеством составляет 9 км^3·сут.$^{-1}$ Доступные человечеству запасы пресной воды, сосредоточенные в озерах и водохранилищах составляют $125 \cdot 10^3$ км^3. Отсюда легко подсчитать, что без постоянного возобновления этого источника только за счет безвозвратного водопотребления человечество способно использовать всю доступную наличную воду менее чем за 40 лет. А если учесть и «возвратное» водопотребление, при котором возвращаемая вода часто загрязнена настолько, что не может служить средой обитания водным организмам, то срок сократится до 10–12 лет. Отсюда понятна необходимость поддержания водных экосистем, естественных фабрик чистой воды, в рабочем состоянии, позволяющем им и далее выполнять свои средостабилизирующие функции. Уже сейчас больше двух дюжин стран испытывают серьезные проблемы, связанные с недостатком воды, а к 2010 г. их число превысит три десятка (табл. 17).

Таблица 16

Потребление воды на одного человека

Вид потребления	Объем, м^3·сут$^{-1}$
Бытовое в сельской местности	0,045
Бытовое в городах	0,460
Промышленное потребление	0,900
Производство электроэнергии	1,600
Сельскохозяйственное потребление	2,200
Итого:	**5,200**
В том числе: безвозвратное	**1,500**

Таблица 17

Страны, испытывающие нехватку водных ресурсов

Страна	Возобновляемые источники воды ($м^3 \cdot чел.^{-1}$)		Изменение, %
	1992 г.	2010 г.	
Африка			
Алжир	730	500	–32
Ботсвана	710	420	–41
Бурунди	620	360	–42
Кабо Верде	500	290	–42
Джибути	750	430	–43
Египет	30	20	–33
Кения	560	330	–41
Ливия	160	100	–38
Мавритания	190	110	–42
Руанда	820	440	–46
Тунис	540	330	–27
Ближний Восток			
Бахрейн	0	0	0
Израиль	330	250	–24
Иордания	190	110	–42
Кувейт	0	0	0
Катар	40	30	–25
Саудовская Аравия	140	70	–50
Сирия	550	300	–45
Объединенные Арабские Эмираты	120	60	–50
Йемен	240	130	–46
Другие регионы			
Барбадос	170	170	0
Бельгия	840	870	+4
Венгрия	580	570	–2
Мальта	80	80	0
Нидерланды	660	600	–9
Сингапур	210	190	–10
Присоединятся к 2010 г.			
Малави	1,030	600	–42
Судан	1,130	710	–37
Марокко	1,150	830	–28
Южная Африка	1,200	760	–37
Оман	1,250	670	–46
Сомали	1,390	830	–40
Ливан	1,410	980	–30
Нигер	1,690	930	–45

Водные системы всегда были излюбленным местом для избавления от отбросов. Движение вод измельчает отбросы и относит их от места выброса, тогда как биологические процессы достаточно эффективно нейтрализуют их вредное воздействие. *"The solution to pollution is dilution"* (англ.) – «Решение проблемы загрязнения – разведение». Так, для разведения физиологических отходов разных животных до приемлемого по современным нормам уровня требуется значительное количество воды (табл. 18).

Таблица 18

Количество воды, необходимое для разведения биологических отходов

Организм	$м^3 \cdot сут.^{-1}$
Корова	50
Свинья	14
Овца	10
Курица	1
Человек	6

С ростом населения и распространением индустриализации с простым выбросом отходов в водную среду возникло две проблемы: во-первых, концентрации традиционных отходов возросли настолько, что природные процессы перестали справляться с ними; во-вторых, появились новые типы загрязнителей, с которыми организмы никогда не сталкивались в процессе их эволюционной истории. Последствия этого сказались очень быстро:

«В начале XIX в. Темза была еще чистой рекой, и, по свидетельству очевидцев, в ее водах можно было без труда поймать лосося. К середине того же века Темза превратилась в сточный желоб под открытым небом…

До конца XVIII в. парижане брали питьевую воду прямо из Сены…

В наши дни в Сену поступает более $1{,}4 \cdot 10^6$ $м^3$ городских и промышленных сточных вод при среднем расходе реки $4 \cdot 10^6$ $м^3$ $сут^{-1}$» (Рамад, 1981, С. 309).

Значительную долю загрязнения вод составляет обычный бытовой мусор. Подсчитано, что ежедневно на каждого человека – участника водных перевозок (пассажир или член команды) в среднем выбрасывается за борт от 1,1 до 2,6 кг мусора. Это дает 6,5 млн. $т \cdot год^{-1}$. Значительная часть этого мусора с точки зрения экосистем практически вечна (см. табл. 19). Скапливаясь вдоль берегов, в заводях, устьях рек, мусор серьезно нарушает нормальное функционирование гидробиоценозов.

Таблица 19

Время разложения компонентов бытового мусора в морской воде (Frid, 2002)

Компонент	Время	Компонент	Время
Бумажная салфетка	2–4 недели	Окрашенное дерево	13 лет
Газета	6 недель	Разовый стаканчик*	50 лет
Тетрапак	2 мес.	Жестяная банка	50 лет
Огрызок яблока	2 мес.	Поплавок от сети	80 лет
Картонная коробка	3 мес.	Алюминиевая банка	200 лет
Х/б перчатка	1–5 мес.	Одноразовая прокладка	450 лет
Х/б шнурок	3–4 мес.	Пластиковая бутылка*	450 лет
Пластиковая упаковка от банок с напитками*	6 мес.	Рыболовная леска*	500 лет
Биоразложимая прокладка	1 год	Стеклянная бутылка	Вечно
Шерстяная перчатка	1 год	* – пластик разложению не подвержен, но с течением времени измельчается	

Таблица 20

Загрязнение вод различными отраслями промышленности

Отрасль промышленности	Преобладающий вид загрязняющих компонентов
Нефтегазодобыча, нефтепереработка	Нефтепродукты, СПАВ, фенолы, аммонийные соли, сульфиды
Целлюлозно-бумажный комплекс, лесная промышленность	Сульфаты, органические вещества, лигнины, смолистые и жирные вещества, азот
Машиностроение, металлообработка, металлургия	Тяжелые металлы, взвешенные вещества, фториды, цианиды, аммонийный азот, нефтепродукты, фенолы, смолы
Химическая промышленность	Фенолы, нефтепродукты, СПАВ, ароматические углеводороды, неорганика
Горнодобывающая, угольная	Флотореагенты, неорганика, фенолы, взвешенные вещества
Легкая, текстильная, пищевая	СПАВ, нефтепродукты, органические красители, другие органические вещества

Наибольший вред окружающей водной среде наносит выпуск промышленных сточных вод, даже прошедших очистку. В табл. 20 приведены компоненты сточных вод для разных отраслей промышленности. Но начнем мы обзор загрязнения гидросферы с самого массового и неизбежного загрязнения – бытовых сточных вод.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ БЫТОВЫМИ СТОЧНЫМИ ВОДАМИ

Старейшим видом загрязнения вод являются прямые отходы человеческой жизнедеятельности. В пересчете на сухое вещество каждый взрослый человек за год «производит» около 20 кг органического вещества, 5 кг азота и 1 кг фосфора. Первоначально эти отходы напрямую использовались в качестве удобрений, затем появились первые земляные уборные. Часть отходов при этом неизбежно попадала в источники питьевой воды. Именно поэтому большие города уже в древности стали строить водопроводы из достаточно удаленных от мест скопления людей источников.

С появлением ватерклозетов вторично возникла идея простого решения проблемы – разведения отходов и удаления их от места сброса. Объемы, а затем и состав подлежащих очистке сточных вод существенно изменились. Коммунально-бытовые стоки поступают в настоящее время не только из жилых зданий, но и из больниц, столовых, прачечных, небольших промышленных предприятий и т. п. Современные бытовые стоки, кроме собственно легкоокисляемых органических веществ и биогенных элементов, содержат множество веществ, использующихся в повседневном обиходе: детергенты и СПАВ, химикалии, лекарственные препараты и т.д.

Поступающие в водотоки и водоемы легкоокисляемые органические вещества подвергаются там химическому и микробиологическому окислению. Для измерения содержания органических веществ в воде принято пользоваться величиной биохимического потребления кислорода за 5 сут. ($БПК_5$, BOD_5 – *Biochemical Oxygen Demand*). Ее определяют по разнице содержания в воде кислорода при отборе пробы и после пяти суток инкубации без доступа кислорода. $БПК_5$, отражая содержание легкоокисляемой органики в воде, является универсальным показателем, используя который можно сопоставить степень загрязнения от разных источников. Так, в табл. 21 загрязнение от предприятий различного профиля выражено в эквивалентах загрязнения от людей.

Таблица 21

Загрязненность органикой промышленных сточных вод в эквивалентах бытовых стоков

Производство	Суточная продукция или переработка 1 т	Эквивалент стоков от человек
Деревообрабатывающий завод	Древесной стружки	50–80
Молокозавод	Молока	30–80
Бойня	1 голова крупного рогатого скота или 2,5 свиньи	70–200
Сыродавод	Молока	100–250
Крахмальный завод	Кукурузы или пшеницы	800–1000
Бумажный комбинат	Бумаги	100–300
Завод по производству искусственного волокна	Материала	500–700
Сахарный завод	Сахарной свеклы	120–400
Льномочильная фабрика	Льна	750–1150
Спиртовый завод	Пшеницы	1500–2000
Шерстомойня	Шерсти	2000–3000
Предприятие по отбеливанию тканей	Изделий	2000–3500
Фабрика-прачечная	Грязного белья	700–2300
Пивоваренный завод	Пива	300–2000
Целлюлозная фабрика	Целлюлозы	4000–6000
Кожевенный завод	Кожи	1000–4000

Последствия загрязнения бытовыми сточными водами

Легкоокисляемое органическое вещество, в избытке содержащееся в коммунально-бытовых стоках, становится питательной средой для развития множества микроорганизмов, в том числе и патогенных. В нормальной почве содержится большое количество микроорганизмов, способных вызывать тяжелые инфекционные заболевания. Обычно питьевая вода защищена от вторжения этих микроорганизмов тем, что содержание в ней доступной пищи для бактерий (легкоокисляемых органических веществ) невелико и практически все они используются нормальной водной микрофлорой. Однако со значительным ростом концентрации органики в воде почвенные патогенные микроорганизмы находят достаточно источников пищи для себя и могут стать источни-

ком вспышки инфекции. Кроме того, повышение количества органики в воде стимулирует рост и непатогенной микрофлоры, служащей, в свою очередь, пищей для более крупных возбудителей заболеваний – ряда амеб (как это было, например, с амебами, вызвавшими вспышку менингоэнцефалита с летальным исходом среди флоридских подростков), других паразитов, проводящих в воде значительную часть своего жизненного цикла. В условиях избытка питания могут развиться и почвенные грибки, продуцирующие канцерогенные вещества, например, афлотоксины. Кроме того, множество патогенных бактерий попадает в воду непосредственно с коммунально-бытовыми сточными водами. Найдя там условия, благоприятные для размножения, они развиваются в массовых количествах. Водоемы замедленного водообмена (озера и водохранилища) при неконтролируемом бытовом загрязнении легко превращаются в очаги инфекций.

Кроме непосредственной опасности развития патогенных организмов в воде, загрязненной бытовыми стоками, существует другое непрямое неприятное для человека последствие этого вида загрязнений. При разложении органического вещества (и химическом, и микробиологическом), как мы уже упоминали выше, потребляется кислород. В случае тяжелого загрязнения содержание растворенного в воде кислорода падает настолько, что это сопровождается не только заморами рыбы, но и невозможностью нормального функционирования микробиологических сообществ. Происходит деградация водной экосистемы. В проточных водах и в водоемах картина последствий загрязнения бытовыми стоками выглядит по-разному.

В проточных водах образуются четыре, следующие друг за другом по течению, зоны. В них совершенно четко выражены градиенты содержания кислорода (увеличение от места сброса вниз по течению), биогенных веществ и $БПК_5$ (соответствующее снижение), видового состава биологических сообществ.

Первая зона – зона полной деградации, где происходит смешивание сточных и речных вод. Далее располагается зона активного разложения, в которой микроорганизмы разрушают большую часть попавших органических веществ. Затем следуют зоны восстановления качества воды и, наконец, чистой воды.

Еще в начале XX в. Р. Кольквитц и М. Марссон привели списки индикаторных организмов для каждой из этих зон, создав так называемую шкалу сапробности (от греч. *сапрос* – гнилой).

В первой зоне – *полисапробной* – содержится значительное количество нестойких органических веществ и продуктов их анаэробного рас-

пада, много белковых веществ. Фотосинтез отсутствует, и кислород поступает в воду только из атмосферы, полностью расходуясь на окисление. Анаэробные бактерии вырабатывают метан, *Desulfovibrio desulphuricans* восстанавливает сульфаты до сероводорода, что способствует образованию черного сернистого железа. Благодаря этому ил черный, с запахом сероводорода. Очень много сапрофитной микрофлоры, нитчатых бактерий, серных бактерий, простейших – инфузорий, бесцветных жгутиковых, олигохет – тубифицид.

В следующей за ней α-мезосапробной зоне идет аэробный распад органических веществ. Аммонийные бактерии метаболизируют азотные соединения с образованием аммиака. Высокое содержание углекислоты, кислорода все еще мало, но сероводорода и метана уже нет, $БПК_5$ составляет десятки $мг \cdot л^{-1}$. Сапрофитные бактерии исчисляются десятками и сотнями тысяч в 1 мл. Железо присутствует в окисной и закисной формах. Протекают окислительно-восстановительные процессы. Ил серого цвета. Преобладают организмы, приспособившиеся к недостатку кислорода и высокому содержанию углекислоты. Много растительных организмов с миксотрофным питанием. В массе развиваются нитчатые бактерии, грибы, осциллятории, хламидомонады, эвглены. Встречаются сидячие инфузории, коловратки, много жгутиковых. Много тубифицид и личинок хирономид.

В β-мезосапробной зоне практически нет нестойких органических веществ, они почти полностью минерализовались. Сапрофитов – тысячи клеток в 1 мл. Содержание кислорода и углекислоты колеблется в зависимости от времени суток. Ил желтый, идут окислительные процессы, много детрита. Много организмов с автотрофным питанием, наблюдается цветение воды. Встречаются диатомеи, зеленые, много протококковых водорослей. Появляется роголистник. Много корненожек, солнечников, инфузорий, червей, моллюсков, личинок хирономид. Встречаются ракообразные и рыбы.

Олигосапробная зона соответствует зоне чистой воды. Цветения не бывает, содержание кислорода и углекислоты постоянно. На дне мало детрита, автотрофных организмов и червей, моллюсков, хирономид. Много личинок поденок, веснянок, можно встретить стерлядь, гольяна, форель.

В водоемах замедленного водообмена картина зависит от размеров водоема и режима сброса сточных вод. В больших водоемах (морях, крупных озерах) вокруг постоянно действующего источника образуются, концентрически расположенные, поли-, мезо и олигосапробная зоны. Такая картина может сохраняться неопределенно долгое время, если

самоочистительный потенциал водоема позволяет ему справляться с поступающей нагрузкой. Если водоем небольшой, то он трансформируется по мере поступления загрязнений из олигосапробного в полисапробное состояние, а со снятием нагрузки может вернуться в олигосапробное состояние.

Эвтрофирование

И поднял жезл и ударил по воде речной пред глазами фараона и пред глазами рабов его, и вся вода в реке превратилась в кровь, и рыба в реке вымерла, и река воссмердела, и Египтяне не могли пить воды из реки…

Исх., 7, 20, 21

Еще одно важное последствие бытового загрязнения вытекает из того, что коммунальные сточные воды, кроме большого количества органических веществ, несут и много биогенных элементов. Результатом этого становится антропогенное эвтрофирование водоемов и водотоков. Прежде чем перейти к антропогенному эвтрофированию, надо определиться, что такое эвтрофирование как таковое. Итак, определения эвтрофирования:

- «Возрастание концентрации питательных веществ в водоеме, обычно связанное с антропогенным загрязнением» (Frid, 2002).
- «Состояние водных экосистем, когда высокие концентрации питательных веществ стимулируют цветение водорослей» (US EPA, 2004).
- «Обогащение воды питательными веществами» (Kalff, 2002).
- «Процесс обогащения водных экосистем солями и питательными веществами, особенно азотом, фосфором и органическим веществом» (Smith, 2000).
- «Естественный процесс, происходящий во всех озерах по мере того, как выветривание пород и почв бассейна ведет к накоплению питательных веществ в воде и донных отложениях» (Docker, 1999).
- «Процесс обогащения водоема благодаря поступлению биогенов» (Horne, Goldman, 1994).
- «Повышение биологической продуктивности водных объектов в результате накопления в воде биогенных элементов под действием антропогенных или естественных (природных) факторов» (ГОСТ 17.1.01–77).

Видно, что практически все авторы связывают эвтрофирование с обогащением водоемов питательными веществами. Ряд авторов разделяет эвтрофирование на естественный процесс старения экосистем водоемов и эвтрофикацию, антропогенную или экспериментальную. Было даже предложено этот процесс именовать дистрификацией. В отечественной литературе, в отличие от англоязычной, где термин один *(eutrophication)*, существуют варианты термина: *эвтрофирование, эвтрофикация, эвтрофизация, эвтрификация, эвтрофия, евтрофирование, евтрификация, евтрофия*.

Трофический статус водного объекта

Еще в 1915 г. Тинеманн предложил различать по трофности (от греч. *трофе* – питание) эвтрофные («хорошо питающиеся», «тучные») и олиготрофные («недостаточно питающиеся», «тощие») водоемы. Первоначально классификация основывалась на соотношении объемов эпилимниона (верхнего, трофогенного – «питающего» слоя озера) и гиполимниона (нижнего, трофолитического – «питающегося» слоя). Классификация оказалась очень удачной, естественной и применяется, в несколько модифицированном виде (добавлены гиперэвтрофные, мезотрофные, ультраолиготрофные, дистрофные водные объекты) по настоящее время.

Отличительным признаком **олиготрофных водоемов** является высокая прозрачность воды благодаря низкой численности планктонных водорослей, обусловленной низким содержанием биогенов. Содержание кислорода в воде в течение всего года близко к насыщению. Из-за малости биомассы первичных продуцентов биомассы на высших трофических уровнях также невысоки. Дно водоемов песчаное или каменистое. Как правило, относительно глубокие и узкие озера. При малости биомасс компонентов, отличаются высоким разнообразием состава. Фауна и флора представлены видами, характерными для олигосапробных водоемов.

Эвтрофные водоемы. Простейшим индикатором эвтрофности является низкая прозрачность воды, вызванная массовым развитием планктонных водорослей. Желто-зеленый цвет типичен для эвтрофных вод. Высокое содержание биогенов и варьирующее содержание кислорода. Концентрация кислорода в гиполимнионе значительно снижается как во время летней стратификации, так и подо льдом зимой. Во всех эвтрофных озерах вода в эвфотическом слое перенасыщена кислородом в дневное время суток благодаря фотосинтезу, а в ночное время уровень содержания кислорода падает из-за дыхания. Донные осадки эв-

трофных озер чрезвычайно богаты биогенами, благодаря накоплению органического вещества, поступающего из фотической зоны. Поначалу это ведет к росту биомассы укорененных макрофитов. Затем рост фитопланктона затеняет погруженные растения. Плотные заросли полупогруженных макрофитов от этого не страдают и часто присутствуют вдоль берегов эвтрофных озер. По видовому составу эвтрофные водоемы близки к мезосапробным. Важной чертой эвтрофных озер является значительный урожай на корню, на всех уровнях пищевой цепи, включая рыб. Эвтрофные озера, как правило, очень рыбопродуктивны. Из-за пониженного содержания кислорода и расположения в теплых низинах в эвтрофных озерах редко встречается форель. Летние и зимние заморы рыбы типичны для эвтрофных вод.

Эвтрофирование и сукцессия

Одна из концепций сукцессии озерных экосистем предполагает, что озера проходят последовательно разные трофности, начиная с олиготрофности. Последней стадией является эвтрофия, затем озеро замещается болотом и, наконец, сушей. Эта концепция получила название старения озер. Теории сукцессии озер основывались на ярких примерах сукцессии маленьких горных водоемов и под влиянием развития идей сукцессии для наземных биоценозов. Тем не менее, сукцессия и климакс обоснованы теоретически для озер не так хорошо, как для экосистем суши. Фактически, рассмотрение озер мира приводит к выводу, что идея изменения от олиготрофности к эвтрофности через мезотрофность является только одним возможным путем развития озера.

В действительности, два главных фактора контролируют эвтрофирование озера:

- средняя глубина озера;
- размеры и плодородие его бассейна.

Скорость, с которой озеро движется к эвтрофности, определяется колебаниями местных климатических условий, особенно температурой и осадками. Существуют палеолимнологические свидетельства того, что озеро может становиться эвтрофным и возвращаться к олиготрофии. Этот цикл может повторяться несколько раз (Horne, Goldman, 1994).

Теперь мы можем определить *эвтрофирование как нарушение баланса питательных веществ водной экосистемы, ведущее к изменению ее трофического статуса.*

Лимитирующие факторы

Для протоплазмы нормальным соотношением весов главных структурных химических элементов является 1P : 7N : 40 C, т. е. на 2 г фосфора приходится 14 г азота и 80 г углерода на 1 кг живого веса (сырой биомассы) организмов.

Учитывая, что источником углерода для водорослей является повсеместно имеющаяся углекислота, можно заключить, что ограничивать (лимитировать) интенсивность новообразования органического вещества (первичной продукции) могут азот и фосфор. Если в системе присутствует только 1 г фосфора и 7 г азота, масса органического вещества не может превысить 500 г. Тот же результат будет, если фосфора будет 10 г, а азота 7 г, или азота – 50 г, а фосфора – 1 г. Таким образом, лимитирующим фактором выступает тот элемент, пропорция которого в среде меньше, чем стехиометрическим соотношением для протоплазмы.

Если в водоеме соотношение числа атомов растворенных форм азота к числу атомов растворенного фосфора меньше 16 : 1 (7 : 1 по весовой концентрации), то мы наблюдаем лимитирование по азоту. Привнесение минеральных или органических соединений азота в такой водоем должно вызвать развитие водорослей. Если соотношение азота и фосфора больше 16 : 1 (7 : 1, соответственно), то водоем лимитирован по фосфору и вспышку развития водных растений вызовет добавка фосфора.

Агенты эвтрофирования

Главными **агентами эвтрофирования** могут выступать соединения азота и фосфора, главным образом, в виде нитратов и фосфатов.

В конце 1960-х гг. было широко распространено убеждение о загрязнении рек, озер и подземных вод нитратами из бытовых сточных вод, сточных вод животноводческих комплексов и, особенно, возделываемых полей. Наибольшие опасения вызывал тот факт, что высокое содержание нитратов в воде может вызвать заболевания. Например, метгемоглобинемию, или синдром *«blue-baby»* – у детей младше 6 мес. Заболевание это чрезвычайно редкое, но между 1945 и 1960 гг. в мире было зарегистрировано 2000 его случаев. В США погиб 41 младенец, в Европе – 80 (Allaby, 2000). Нитраты подозревались и в том, что они могут реагировать с аминами и амидами с образованием канцерогенов: нитрозаминов и нитрозамидов. Экспериментальные исследования сняли эти подозрения (Allaby, 2000). Главной угрозой, которую представ-

ляют нитраты для окружающей среды, является эвтрофирование водоемов.

Источники поступления агентов эвтрофирования:

- Естественное вымывание питательных веществ из почвы и выветривание пород.
- Сбросы частично очищенных или неочищенных бытовых сточных вод, содержащих органические соединения азота и фосфора, нитраты и фосфаты.
- Смыв неорганических удобрений, содержащих нитраты и фосфаты.
- Смыв с ферм навоза, содержащего органические соединения азота и фосфора, нитраты, фосфаты и аммиак.
- Смывы с нарушенных территорий (шахты, отвалы, стройки, неправильное использование земель).
- Сбросы детергентов, содержащих фосфаты.
- Поступление нитратов из атмосферы.

Стадии эвтрофирования

При эвтрофировании водная экосистема последовательно проходит несколько стадий. Сначала происходит *накопление минеральных солей* азота и/или фосфора в воде. Эта стадия, как правило, непродолжительна, т.к. поступающий лимитирующий элемент немедленно вовлекается в кругооборот и наступает стадия *интенсивного развития водорослей* в эпилимнионе. Нарастает биомасса фитопланктона, увеличивается мутность воды, повышается концентрация кислорода в верхних слоях воды.

Затем наступает стадия *отмирания водорослей*, происходят аэробная деградация детрита, образование хемоклина. Интенсивно отлагаются донные илы с повышенным содержанием органики. Отмечаются изменения зооценоза (замещение лососевых рыб карповыми).

Наконец, наступает полное исчезновение кислорода в глубинных слоях и начинается анаэробное брожение. Характерно образование сероводорода, сероорганических соединений и аммиака.

Рассмотренные стадии практически полностью соответствуют рассматривавшимся выше статусам сапробности гидробиоценозов. Это не может удивлять, поскольку действующий фактор в обоих случаях один и тот же – обогащение воды органическими соединениями. Особенности эвтрофирования водотоков, небольших и крупных водоемов те же, что и рассмотренные для поступления органического вещества, т. е. образование гиперэвтрофной, эвтрофной, мезотрофной и олиготрофной зон, расположенных концентрически вокруг источника биогенных эле-

ментов для крупных водоемов, или соответствующих зон ниже по течению водотока от места сброса.

Опасности эвтрофирования подвергаются даже моря. Так, в настоящее время Северное море получает азота в 4 раза больше фонового уровня, фосфатов в 7 раз больше фонового. От этого прироста 37 % азота и 68 % фосфата – из бытовых сточных вод, 60 % азота и 25 % фосфатов – из сельскохозяйственных смывов (Frid, 2002).

Хозяйственные последствия эвтрофирования

Обильная растительность может препятствовать движению воды и водного транспорта, вода может стать непригодной для питья даже после обработки, рекреационная ценность водоема может снизиться, могут исчезнуть коммерчески важные виды (такие как форель). Наконец, эвтрофирование приводит к вспышкам «цветения» (массового развития) водорослей.

Цветение водорослей наносит двоякий ущерб водной системе. Во-первых, оно снижает освещенность, вызывая гибель водных растений. Тем самым нарушаются естественные местообитания многих гидробионтов. Во-вторых, при отмирании водорослей потребляется много кислорода, что может привести к тем же последствиям, что и прямое внесение органики в воду. В 1988, 1989 гг. в восточном Северном море наблюдалась вспышка развития *Chrysochromulina* sp. в богатых биогенами водах, выносимых Рейном. При этом отмечены массовые заморы рыбы в шведских и норвежских водах (Diaz, 1995).

Для обозначения цветения вод в английском языке используется термин *discoloured waters*. Кроме того, есть специальные термины для массового развития конкретных видов водорослей. Так, *brown tide* (бурый прилив) – массовое развитие *Phaeocystis* sp., *red tide* (красный прилив) – обычно вызывается массовым развитием *Gymnodinium* sp., *Mesodinium* sp. (Frid, 2002).

Кроме обогащения воды легкоокисляемой органикой, приводящей к заморам, водоросли способны продуцировать и токсические вещества (альготоксины). Так, *Alexandrium tamarense* вырабатывает сакситоксин нервно-паралитического действия, аккумулируемый съедобными моллюсками. *Prymnesium parvum* выделяет вещества, высокотоксичные для рыб. Токсины, образуемые *Microcystis, Aphanizomenon, Anabaena*, действуют на печень и могут быть нейротоксичны. Например, в 1989 г. при массовом развитии сине-зеленых водорослей в английских озерах погибло несколько собак (Allaby, 2000).

Борьба с эвтрофированием

Борьба с эвтрофированием как и любые меры по охране окружающей среды складывается из двух групп методов: восстановительных и профилактических.

Восстановительные методы включают в себя:

- отвод стока для снятия нагрузки по биогенам;
- разбавление вод для снижения концентрации биогенных элементов;
- углубление дна для увеличения объема гиполимниона;
- драгирование для изъятия биогенных элементов, депонированных в донных осадках;
- изъятие вод из гиполимниона;
- спуск водохранилищ;
- химическую обработку для связывания и осаждения биогенных элементов или уничтожения водорослей;
- нарушение стратификации и реаэрацию;
- сбор фитомассы и биоманипуляцию.

Профилактические методы, используемые для предотвращения эвтрофирования:

- контроль сброса биогенных веществ;
- удаление биогенных веществ из сточных вод;
- использование предварительных отстойников;
- стратегическая перестройка управления водопользованием в бассейне.

***

Таким образом, мы рассмотрели как поступление в окружающую среду неядовитых веществ, содержащихся в повседневных бытовых сточных водах, может приводить к пагубным последствиям, а минеральные соединения азота и фосфора (нетоксичные сами по себе обязательные компоненты естественных экосистем) способны вызывать существенные нарушения функционирования водных экосистем.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДАМИ

Нефтепродукты

В настоящее время поверхность Мирового океана на огромных площадях оказалась покрытой углеводородной пленкой. Причинами этого считают:

- сброс отходов нефтеперегонных заводов (например, только один завод средней мощности дает 400 т отходов сут.$^{-1}$);

- сброс балласта и промывка танков нефтевозов после транспортировки (количество нефти, попадающей при этом в воду, в среднем, составляет 1% от перевозимого груза, т. е. 1–2 Мт·год$^{-1}$);
- большое число аварий с нефтеналивными судами (только за период с 1967 по 1974 гг. произошла 161 авария (Эрхард, 1984), с 1960 по 1970 гг. – около 500 (Рамад, 1981)).

Мировая общественность обратила внимание на проблему в конце шестидесятых годов в связи с катастрофой танкера «Тори Каньон», который 18 марта 1967 г. по пути в Милфорд сел на мель к северо-востоку от островов Силли. В Северное море вылилось около 123 тыс. т нефти, было загрязнено 180 км побережий Англии и Франции. В течение последующих полутора десятилетий произошел целый ряд привлекших внимание общественности аварий танкеров, повлекших катастрофическое загрязнение морской поверхности и побережий. Вот далеко неполный их перечень:

- 21.08.1972 г.: столкновение двух либерийских танкеров; к берегам Южной Африки принесено 100 тыс. т нефти;
- 7.06.1975 г.: гибель в Индийском океане японского танкера; выброшено в океан 237 тыс. т нефти;
- 12.05.1976 г.: взрыв танкера «Уркиоло» у берегов Испании; выброшено в море 100 тыс. т нефти;
- март, 1978 г.: авария супертанкера «Амоко Кадис» водоизмещением 233 тыс. т у берегов Франции; выброшено в море 220 тыс. т нефти;
- 6.08.1983 г.: гибель испанского супертанкера у берегов Южной Африки; в океан выброшено 217 тыс. т нефти;
- 19.12.1987 г.: затопление танкера в Оманском заливе; выброшено в море 115 тыс. т горючего.

Примерно половина всей добытой нефти транспортируется морем. Только в 1989 г. из Персидского залива было вывезено 504 Мт нефти, из которых 117 Мт обогнуло мыс Горн. 340 Мт нефти было привезено морем в Европу и 315 Мт – на восточное побережье США (Clark *et al.*, 1997).

В настоящее время по морю ежегодно транспортируется более 1 млрд. т нефти. Часть этой нефти (от 0,1 до 0,5 %) выбрасывается в океан более или менее легально: речь идет не о непредвиденном, а в некотором смысле сознательном загрязнении в результате практики сброса промывочных и балластных вод в открытое море. После разгрузки нефтяные танки промываются морской водой, а потом заполняются ею как балластом, что придает судну большую устойчивость. Эта вода, загряз-

ненная нефтью, впоследствии сбрасывается в зонах открытого моря, специально оговоренных международными соглашениями. Например, только за год в Средиземном море легально сбрасывается около 300 000 т груза нефтеналивных судов.

По словам Ф. Рамада (1981) не менее 300 судов, которые проходят Па-де-Кале и огибают побережье Франции, ежедневно сбрасывают балластные воды, в результате чего образуется настоящее «черное море». Обычно это проделывается ночью или же сброс производится в кильватерную струю судна, что позволяет ввести в заблуждение патрульные самолеты.

Кроме того, внимание общественности привлекли и аварии морских буровых установок. Так, в январе 1969 г. в открытом море у побережья Калифорнии, неподалеку от Коал-Ойл-Пойнт, в результате неправильной эксплуатации буровой установки в Тихий океан ежедневно попадало от 8 до 16 т нефти. В апреле 1977 г. произошла большая авария на буровой платформе «Браво» в центральной части Северного моря. За 8 суток из скважины было потеряно 13 тыс. т нефти и 19 тыс. т газа.

Источники загрязнения

На рис. 18 приведены доли разных антропогенных источников в загрязнении океана нефтепродуктами. Но необходимо учитывать и то, что нефть – природное вещество и попадает в морскую воду не только в результате техногенной активности, но и с естественными выходами (по разным оценкам от 20 кт до 2 Мт·год$^{-1}$). Расчеты антропогенного поступления нефти и нефтепродуктов, по разным источникам, существенно различаются (см. табл. 22–24), варьируя в пределах от 3 до 6 Мт·год$^{-1}$. В любом случае это превосходит естественное поступление нефти в 1,5–30 раз. Необходимо обратить внимание на то, что техногенное поступление нефтепродуктов далеко не всегда связано с прямыми выбросами в воду. Чрезвычайно мощным источником загрязнения открытых районов океана являются дальние атмосферные переносы. Возникновение этого потока связано с неполным сгоранием бензина, керосина и других легких фракций нефти. Время их пребывания в атмосфере составляет 0,5–2,3 года, причем около 90 % этих веществ выпадает из атмосферы в северном полушарии. Следует отметить и более высокую, как правило, токсичность этих легких нефтепродуктов по сравнению с тяжелыми фракциями, которые ближе к естественным нефтям.

Таблица 22

Основные источники поступления нефти в океан (Сытник, 1987)

Источник поступления	Объем поступления (Мт·год$^{-1}$)
Морской транспорт	1–1,5
Речной транспорт и приморские города	1,9
Береговой сток	0,8
Атмосфера	0,6
Естественные выходы	0,6
Добыча на шельфе	0,1
Всего	5–5,5

Рис. 18. Антропогенное поступление нефтепродуктов в океаны (Frid, 2002)

Таблица 23

Поступление нефтяных углеводородов в морскую среду (Мт·год$^{-1}$) (Segar, 1998)

Источник	Поступление
Всего из природных источников	0,25
Добыча нефти и газа на шельфе	0,05
Танкерные перевозки	0,7
Сброс из доков	0,03
Загрязнение портовых акваторий	0,02
Топливо и трюмные стоки	0,3
Аварии танкеров	0,4
Аварии других судов	0,02
Атмосфера	0,3

Окончание табл. 23

Источник	Поступление
Городские стоки	0,7
Переработка	0,1
Прочие промышленные стоки	0,2
Городской смыв	0,12
Речной сток	0,04
Захоронение в океане	0,02
Итого	3,25

Таблица 24

Поступление нефтяных углеводородов в морскую среду (Мт·год$^{-1}$) (Израэль, 1989)

Источник загрязнения	Возможные пределы оценок	Наиболее вероятная оценка
Природные		
Выходы нефти на дне	0,02–2,0	0,2
Эрозия осадков	0,005–0,5	0,05
Всего	(0,025)–(2,5)	(0,25)
Антропогенные		
Добыча нефти на шельфе	0,04–0,06	0,05
Транспортировка нефти	0,4–1,5	0,7
Судоходство (за исключением танкеров)	0,01–0,03	0,02
Аварии судов (за исключением танкеров)	0,02–0,04	0,02
Танкерные операции		
Обслуживание танкеров в доках	0,02–0,05	0,03
Дизельное топливо	0,2–0,6	0,3
Аварии танкеров	0,3–0,4	0,4
Всего	(0,95)–(2,62)	(1,47)
Поступление из атмосферы	0,05–0,5	0,3
Бытовые стоки	0,4–1,5	0,7
Перегонка нефти	0,06–0,6	0,1
Неочищенные промышленные воды	0,1–0,3	0,2
Дождевая вода с городских территорий	0,01–0,2	0,12
Речной сток	0,01–0,5	0,04
Захоронение нефтепродуктов в океане	0,005–0,02	0,02
Всего	(0,585)–(3,12)	(1,18)
Общее поступление	1,7–8,8	3,2

Состав нефтяных загрязнений

Нефти из разных месторождений существенно отличаются по химическому составу (табл. 25). Так, нефти Северного моря относительно светлые, содержат много легких фракций, нефти из Венесуэлы – тяжелые и темные. Естественно, что основные химические элементы нефти – углерод (80–87 %) и водород (10–15 %). Кроме того, в гетероциклических соединениях нефти содержатся также обычные для органических соединений сера (0–10 %), кислород (0–5 %) и азот (0–1 %). Помимо этих элементов, сырая нефть включает целый ряд металлов в следовых количествах – V, Ni, Fe, Al, Na, Ca, Cu, U.

Таблица 25

Среднее содержание основных классов углеводородов и их производных (%) в нефти и бензине из различных месторождений (Израэль, 1989)

Компоненты	Сырая нефть	Бензин
Алифатические или парафиновые (алканы)	15–55	25–68
Циклопарафиновые (циклоалканы, нафтены)	30–50	5–24
Ароматические (бензины и полинуклиарные соединения)	5–20	7–55
Асфальтовые соединения (асфальтены, гетероциклические вещества, содержащие кислород, серу и азот)	2–15	0,1–0,5
Олефины (алканы или этиленовые соединения)	0	0–41

Формы нефтяных загрязнений

В море нефть встречается в самых разных формах: мономолекулярные пленки, пленки толщиной до нескольких миллиметров, пленки на скалах, нефть в донных осадках, эмульсии «вода в нефти» или «нефть в воде», нефтяные агрегаты.

Сразу же при попадании нефти в морскую среду обычно образуется слик (поверхностная пленка). В первые часы существования нефтяного слика доминируют физико-химические процессы. Затем важнейшее значение приобретает микробная деструкция. В целом судьба нефтяного слика в море характеризуется общей цепью последовательных процессов: испарение, эмульгирование, растворимость, окисление, образование агрегатов, седиментация, биодеградация, включающая микробное разрушение и ассимиляцию.

1 т нефти, растекаясь по поверхности океана пленкой толщиной в 1/16 мкм, занимает площадь 10–12 км^2, а 5 т, сброшенных при промыв-

ке танков, образуют на поверхности воды покрывало длиной 75 км и шириной 800 м, т. е. нефтяная пленка покрывает площадь около 60 км^2.

Континентальные воды

От нефтяного загрязнения страдают, естественно, не только морские, но и пресные воды. Сточные воды нефтеперегонных заводов, смена масла в автомобилях, утечки масла из картеров, расплескивание бензина и дизельного топлива в момент заправки автомобилей – все это приводит к загрязнению источников воды и водоносных слоев. При этом загрязняются не только и даже не столько поверхностные, сколько подземные воды. Поскольку бензин проникает в почву в семь раз быстрее, чем вода, и придает неприятный вкус питьевой воде даже при таких низких концентрациях, как 1 млн$^{-1}$, подобное загрязнение способно сделать неприемлемой для питья довольно значительное количество подземных вод.

Воздействие нефтепродуктов на водные экосистемы

Мазут, дизельное топливо, керосин (сырая нефть значительно легче подвергается биологической и другой деструкции), покрывая пленкой воду, ухудшают газо- и теплообмен океана и атмосферы, поглощают значительную часть биологически активной компоненты солнечного спектра.

Интенсивность света в воде под слоем разлитой нефти составляет, как правило, только 1 % интенсивности света на поверхности, в лучшем случае 5–10 %. В дневное время слой темноокрашенной нефти лучше поглощает солнечную энергию, что приводит к повышению температуры воды. В свою очередь, в нагретой воде снижается количество растворенного кислорода и увеличивается скорость дыхания растений и животных.

При сильном нефтяном загрязнении наиболее очевидным оказывается ее механическое действие на среду. Так, нефтяная пленка, образовавшаяся в Индийском океане в результате закрытия Суэцкого канала (маршруты всех танкеров с аравийской нефтью шли в этот период через Индийский океан), снизила испарение воды в 3 раза. Это привело к уменьшению облачности над океаном и развитию засушливого климата в прилегающих районах.

Немаловажным фактором является биологическое действие нефтепродуктов: их прямая токсичность для гидробионтов и околоводных организмов.

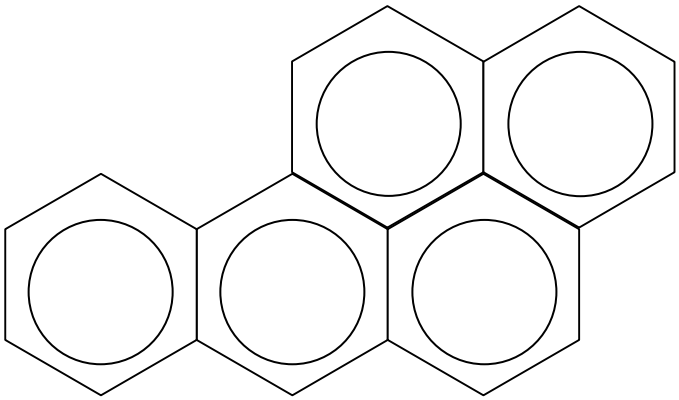
Береговые сообщества можно расположить по возрастанию чувствительности к нефтяному загрязнению в следующем порядке: скалистые берега, каменные платформы, песчаный пляж, галечный пляж, укрытые скалистые берега, укрытые пляжи, марши и мангровые заросли, коралловые рифы.

Полициклические ароматические соединения

В настоящее время загрязнение полициклическими ароматическими углеводородами (ПАУ) носит глобальный характер. Их присутствие обнаружено во всех элементах природной среды (воздух, почва, вода, биота) от Арктики до Антарктиды.

ПАУ, обладающие выраженными токсическими, мутагенными и канцерогенными свойствами, многочисленны. Их количество достигает 200. Вместе с тем ПАУ, распространенных повсеместно в биосфере, не более нескольких десятков. Это антрацен, флуорантрен, пирен, хризен и некоторые другие.

Наиболее характерным и наиболее распространенным в ряду ПАУ является бенз(а)пирен (БП):



БП хорошо растворим в органических растворителях, тогда как в воде он растворим чрезвычайно мало. Минимальная действующая концентрация бенз(а)пирена мала. БП трансформируется под действием оксигеназ. Продукты трансформации БП являются конечными канцерогенами.

Доля БП в общем количестве наблюдаемых ПАУ невелика (1–20 %). Его делают значимым:

- Активная циркуляция в биосфере,
- Высокая молекулярная устойчивость,
- Значительная проканцерогенная активность.

С 1977 г. БП на международном уровне считается индикаторным соединением, по содержанию которого оценивается степень загрязненности среды канцерогенными ПАУ.

Источники бенз(а)пирена

В формировании природного фона бенз(а)пирена участвуют различные абиотические и биотические источники.

Геологические и астрономические источники. Поскольку ПАУ синтезируются при термических превращениях простых органических структур, БП обнаруживается в:

- материале метеоритов;
- магматических породах;
- гидротермальных образованиях (1–4 мкг·кг$^{-1}$);
- вулканических пеплах (до 6 мкг·кг$^{-1}$). Глобальный поток вулканического БП достигает 1,2 т·год$^{-1}$(Израэль, 1989).

Абиотический синтез БП возможен при сгорании органических материалов во время природных пожаров. При горении леса, травяного покрова, торфа образуется до 5 т·год$^{-1}$. Биотический синтез БП обнаружен для целого ряда анаэробных бактерий, способных синтезировать БП из природных липидов в донных отложениях. Показана возможность синтеза БП и хлореллой.

В современных условиях рост концентрации бенз(а)пирена связан с антропогенным происхождением. Главными источниками БП являются: бытовые, промышленные сбросы, смывы, транспорт, аварии, дальний перенос. Антропогенный поток БП составляет примерно 30 т·год$^{-1}$.

Кроме того, важный источник поступления БП в водную среду – транспортировка нефти. При этом в воду попадает около 10 т·год$^{-1}$.

Бенз(а)пирен в воде

Наибольшее загрязнение БП характерно для бухт, заливов, замкнутых и полузамкнутых морских бассейнов, подверженных антропогенному воздействию (табл. 26). Самые высокие уровни загрязнения БП в настоящее время отмечены для Северного, Каспийского, Средиземного и Балтийского морей.

Бенз(а)пирен в донных отложениях

Поступление ПАУ в морскую среду в количестве, превышающем возможности их растворения, влечет за собой сорбцию этих соединений на частицах взвесей. Взвеси оседают на дно и, следовательно, БП накапливаются в донных осадках. При этом основной зоной накопления ПАУ является слой 1–5 см.

Зачастую ПАУ осадков имеют природное происхождение. В этих случаях они приурочены к тектоническим зонам, участкам глубинного термического воздействия, ареалам рассеяния газо-нефтяных скоплений.

Тем не менее, наиболее высокие концентрации БП обнаруживаются в зонах антропогенного влияния (табл. 26).

Таблица 26

Средние уровни загрязнения морской среды бенз(а)пиреном мкг·л$^{-1}$

Акватория	Вода	Придонный слой	Донные отложения
Чистая	0,025 ± 0,003	0,125 ± 0,003	-
С интенсивным судоходством	0,052 ± 0,004	-	16,1 ± 1,17
Прибрежные воды у районов с развитой промышленностью	0,15 ± 0,01	2,24 ± 0,1	76,8 ± 3,25
Прибрежные воды в районе сброса стоков сланцепереработки	0,27 ± 0,07	5,0 ± 0,2	7500 ± 125
Прибрежные воды в районе нефтедобычи и нефтепереработки	0,10 ± 0,02	10,6 ± 0,39	8030 ± 146

Бенз(а)пирен в планктонных организмах

ПАУ не только сорбируются на поверхности организмов, но и концентрируются внутриклеточно. Для планктонных организмов характерен высокий уровень накопления ПАУ (табл. 27).

Содержание БП в планктоне может варьировать от нескольких мкг·кг$^{-1}$ до мг·нескольких кг$^{-1}$ сухой массы. Наиболее обычное содержание (2–5)·10^2 мкг·кг$^{-1}$ сухой массы. Для Берингова моря коэффициенты накопления (отношение концентрации в организмах к концентрации в воде) в планктоне (Сп/Св) колеблются от 1,6 · 10 до 1,5 · 10^4, коэффициенты накопления в нейстоне (Сн/Св) колеблются от 3,5 · 10^2 до 3,6 · 10^3 (Израэль, 1989).

Бенз(а)пирен в бентосных организмах

Поскольку большинству бентосных организмов основой питания служат взвешенное органическое вещество и детрит грунтов, зачастую содержащие ПАУ в концентрациях, выше, чем в воде, бентонты часто накапливают БП в значительных концентрациях (табл. 27). Известно накопление ПАУ полихетами, моллюсками, ракообразными, макрофитами.

Таблица 27

Коэффициенты накопления БП в различных объектах экосистемы Балтийского моря (Израэль, 1989)

Объекты	Коэффициенты
Планктон/вода	$10–10^3$
Грунт/вода	10^3
Бентос/вода	$10^2–10^3$
Бентос/грунт	$10^{-1}–10$

Разложение бенз(а)пирена морскими микроорганизмами

Поскольку ПАУ – вещества, встречающиеся в природе, естественно, что существуют микроорганизмы, способные их разрушать. Так, в экспериментах в Северной Атлантике БП-окисляющие бактерии разрушали от 10–67 % внесенного БП. В опытах в Тихом океане была показана способность микрофлоры разрушать 8–30 % внесенного БП. В Беринговом море микроорганизмы разрушали 17–66 % внесенного БП, в Балтийском море – 35–87 %.

На основании экспериментальных данных была построена модель, позволяющая оценить трансформацию БП в Балтийском море (Израэль, 1989). Было показано, что бактерии верхнего слоя воды (0–30 м) за лето способны разложить до 15 т нефти, за зиму – до 0,5 т. Общая масса БП в Балтийском море оценивается в 100 т. Если предположить, что микробное разрушение БП является единственным механизмом его элиминации, то время, которое будет затрачено на разрушение всего имеющегося запаса БП, составит от 5 до 20 лет.

Последствия загрязнения бенз(а)пиреном

Для БП доказаны токсичность, канцерогенность, мутагенность, тератогенность, действие на репродуктивную способность рыб. Кроме того, как и другие трудноразложимые вещества, БП способен к биоаккумуляции в пищевых цепях и, соответственно, представляет опасность для человека.

***

Мы увидели, что вещества природного происхождения, образовавшиеся в результате естественных процессов в прошлом (компоненты нефти) и образующиеся в настоящее время (бенз(а)пирен) вызывают достаточно тяжелые негативные последствия для окружающей среды и, соответственно, человека, когда благодаря хозяйственной деятельности последнего оказываются не тогда, не там, и не в тех количествах как следовало бы.

КОНСЕРВАТИВНЫЕ ТОКСИКАНТЫ В ВОДНЫХ ЭКОСИСТЕМАХ

Среди веществ, поступающих в природные воды, консервативны, т. е. практически не трансформируются биотой, три класса веществ: тяжелые металлы, пестициды и синтетические поверхностно-активные вещества (СПАВ), входящие в состав синтетических моющих средств (СМС), или детергентов. Первые – в силу своей химической природы, вторые (в большей) и третьи (в меньшей степени) – в силу чуждости их строения биосфере. Не перерабатываясь организмами, эти вещества, тем не менее, способны накапливаться в их тканях и аккумулироваться в пищевых цепях (рис. 19).

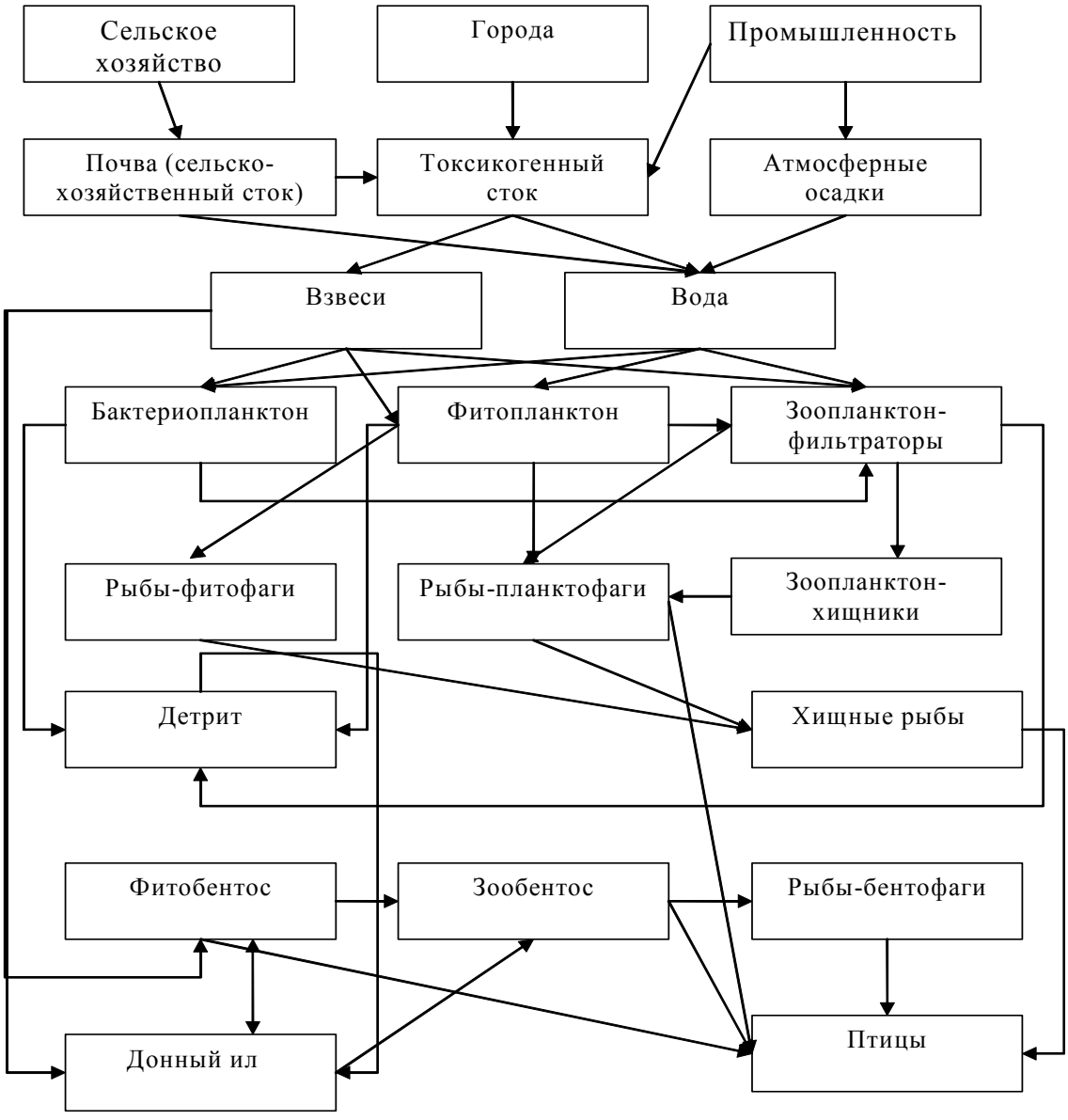


Рис. 19. Миграционные пути консервативных токсикантов в водных экосистемах

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ВОД МЕТАЛЛАМИ

Металлы принадлежат к числу главных неорганических загрязнителей пресных и морских вод. Это, в основном, соединения мышьяка, свинца, кадмия, ртути.

Острота проблемы загрязнения водной среды токсичными металлами определяется:

- высокой концентрацией соединений тяжелых металлов в прибрежных районах океана и внутренних морях;
- образованием высокотоксичных металлоорганических комплексов, которые как включаются в абиотический компонент экосистемы, так и поглощаются гидробионтами;
- накоплением металлов гидробионтами в дозах, опасных для человека.

Среди загрязняющих веществ по токсикологическим оценкам «стресс-индексов» тяжелые металлы занимают второе место, уступая только пестицидам.

Источники поступления

Основные источники поступления токсичных металлов в водную среду – прямое загрязнение и сток с суши. Только воды рек ежегодно привносят в океан свыше 320 Мт железа. Кроме того, важная роль в загрязнении гидросферы металлами принадлежит атмосферному переносу. Главные пути поступления металлов в Мировой океан приведены в табл. 28.

Таблица 28

Естественное и антропогенное загрязнение Мирового океана, т·год$^{-1}$

Загрязняющее вещество	Общий сток			Сток с суши	Атмосферный перенос
	естественный	антропогенный	%		
Свинец	$1{,}8 \cdot 10^5$	$2{,}1 \cdot 10^6$	92	$(1{,}0–20{,}0) \cdot 10^5$	$(2{,}0–20{,}0) \cdot 10^5$
Ртуть	$3{,}0 \cdot 10^3$	$7{,}0 \cdot 10^3$	70	$(5{,}0–8{,}0) \cdot 10^3$	$(2{,}0–3{,}0) \cdot 10^3$
Кадмий	$1{,}7 \cdot 10^4$	$1{,}7 \cdot 10^4$	50	$(1{,}0–20{,}0) \cdot 10^3$	$(5{,}0–140) \cdot 10^2$

На поверхность Мирового океана ежегодно выпадает по другим оценкам 200 кт свинца и 5 кт ртути. Вклад атмосферных выпадений свинца в его общий поток в Мировой океан в настоящее время уже превышает геохимический вклад этого элемента с речными стоками. Для кадмия поступления в океан за счет атмосферных выпадений и прямого стока с суши близки, а для ртути атмосферный поток составляет около 25 % общего поступления в океанскую среду. Сейчас уже признано, что

главным источником поступления тяжелых металлов в окружающую среду является не металлургическое производство, а сжигание угля. Ежегодное сжигание 2,4 млрд. т каменного и 0,9 млрд. т бурого угля рассеивает в окружающей среде 200 кт мышьяка и 224 кт урана, а мировое производство этих металлов составляет только 40 и 30 кт соответственно.

Как уже сказано выше, важную роль в загрязнении гидросферы металлами играют сточные воды. В табл. 29 приведено содержание металлов в бытовых и некоторых видах промышленных сточных вод.

Таблица 29

Содержание металлов в промышленных сточных водах Нью-Йорка, средние концентрации в мкг·л$^{-1}$ (Jackson, 1991)

Промышленность	Cu	Cr	Ni	Zn	Cd
Мясоперерабатывающая	150	150	70	460	11
Жироперерабатывающая	220	210	280	3 890	6
Рыбообрабатывающая	240	230	140	1 590	14
Хлебная	150	330	430	280	2
Пищевая	350	150	110	1 100	6
Пивная	410	60	40	470	5
Безалкогольная	2 040	180	220	2 990	3
Производство мороженого	2 700	50	110	780	31
Текстильная	37	820	250	500	30
Меховая	7 040	20 140	740	1 730	115
Парфюмерная	160	280	100	800	27
Прачечные	1 700	1 220	100	1 750	134
Автомойки	180	140	190	920	18

На пути от мест попадания в воду до океана значительная часть металлов оседает на дне рек. Пример приведен в табл. 30.

Таблица 30

Концентрации тяжелых металлов в воде и осадках реки Рур в Эссене (Imhoff, 1991)

Металл	В воде (мкг·л$^{-1}$)	В осадках (мг·кг$^{-1}$ сухого веса)
Cu	25	100
Ni	30	50
Zn	200	300
Cr	10	100
Pb	6	100
Cd	0,6	3

Кроме того, значительная часть металлов на пути к океану задерживается в водоемах – как в их донных осадках (табл. 31), так и в биоте (табл. 32).

Таблица 31

Поступление металлов в озеро Мичиган (т·год$^{-1}$) (Jackson, 1991)

Элемент	Из воздуха	С притоками	Смыв с берега	Осаждение
Cr	52–180	78–250	19–110	330–500
Cu	110–950	73–180	11–66	160–270
Pb	340–1200	56–130	12–40	460–750
Zn	700–1000	250–350	50–440	860–1700

Таблица 32

Содержание тяжелых металлов в озере Балатон (Salanki, 1991)

Металл / Компонент	Hg	Cd	Pb	Cu	Zn	Ni
Вода (мкг·л$^{-1}$)	<0,1	0,01–0,2	0,1–1,0	0,3–4,6	0,5–5,4	0,5–3,5
Донные осадки (мг·кг$^{-1}$ сухого веса)	0,03–0,38	0,4–3,5	10,2–92,6	7,0–88,0	18,0–124,0	13,6–47,6
Зоопланктон (мг·кг$^{-1}$ сухого веса)	0,04–0,23	0,7–2,2	9,9–22,5	11,0–17,6	70,1–99,2	–
Esox lucius L. Жабры (мг·кг$^{-1}$ сухого веса)	0,1–0,8	2,0–10,0	0,7–9,9	1,0–10,1	784,0–1458,0	8,6–33,7
Мышцы (мг·кг$^{-1}$ сухого веса)	0,3–0,7	1,1–3,1	1,3–6,2	0,3–2,8	17,7–39,9	2,3–8,5
Печень (мг·кг$^{-1}$ сухого веса)	0,4–0,7	1,0–4,4	1,7–5,9	11,8–37,1	95,7–187,0	2,7–8,3

Естественно, что наибольшее загрязнение металлами приходится на моря и те части океана, где антропогенная активность высока. Более других загрязнены воды Персидского и Аденского заливов Индийского океана, экваториальная часть Тихого океана, воды течения Гольфстрим в Атлантике, Северное и Средиземное моря.

Токсичность тяжелых металлов

Многие тяжелые металлы являются канцерогенами. Мышьяк вызывает рак легких, свинец – рак почек, желудка, кишечника, никель – рак полости рта, толстого кишечника, кадмий – практически все формы рака (Гадаскина, 1988).

Токсичность тяжелых металлов для планктона определяется тем, что планктонные организмы (особенно фильтраторы) концентрируют металлы, которые ввиду своей неразложимости сохраняются в живых тканях неограниченное время, способствуют гибели планктонтов, а с отмершим планктоном оседают в донных отложениях. Кроме того, что они аккумулируются организмами, они концентрируются в пищевых цепях, что во многом, но не во всем определяет разную токсичность металлов для разных групп гидробионтов (табл. 33).

Таблица 33

Степень токсичности ряда солей тяжелых металлов для некоторых водных животных

Вещество	Планктон	Ракообразные	Моллюски	Рыбы
Медь	+++	+++	+++	+++
Свинец	-	+	+	+++
Цинк	+	++	++	++
Ртуть	++++	+++	+++	+++
Кадмий	-	++	++	++++

Мышьяк

Мышьяк широко распространен в содержащих фосфаты породах и соответственно встречается в виде примесей в фосфатных удобрениях или детергентах, производимых их этого сырья. Обычные формы мышьяка в природе: H_3AsO_3, $As(OH)_3$, H_3AsO_4.

Некоторое количество мышьяка используется в качестве пестицида в виде арсенатов натрия и меди для опрыскивания плодовых деревьев. Но основными антропогенными источниками мышьяка являются сжигание угля и выплавка металлов. Если средние концентрации мышьяка в воздухе больших городов составляют 0,01–0,56 мкг·м$^{-3}$, то вблизи плавильных предприятий (на расстоянии нескольких километров) 1,5–7,9 мкг·м$^{-3}$, а содержание мышьяка в летучей золе угольных электростанций составляет 43–312 мг·кг$^{-1}$ (Мышьяк, 1985).

У человека острое отравление мышьяком вызывает появление металлического вкуса во рту, рвоту, сильные боли в животе, острую сердечно-сосудистую и почечную недостаточность, судороги. Хрониче-

ская интоксикация (при потреблении воды, содержащей более 0,1 мкг·л$^{-1}$ мышьяка) вызывает гиперпигментацию, кератоз, рак кожи (Гарин и др., 2001). Смертельная доза для мышьяка составляет – 0,06–0,2 г (от 1 до 2,5 мг As·кг$^{-1}$ массы тела) (Мышьяк, 1985).

Свинец

Ежегодно добывается примерно 3,5 Мт свинца, а с учетом повторного извлечения из отходов производство свинца составляет 4,1 Мт·год$^{-1}$.

Загрязнение природных вод и воздуха свинцом происходит в результате процесса обжига и плавки свинцовых руд с целью получения металлического свинца, за счет выбросов отходов с производств, использующих свинец, а также при сжигании угля, древесины и других органических материалов, включая городские отходы. Кроме того, значительные количества свинца попадают в окружающую среду благодаря использованию свинцовых труб для водопроводов и свинцово-кислотных аккумуляторов.

До сих пор серьезными источниками загрязнения окружающей среды остаются алкильные соединения свинца. Только за последние 40 лет примерно 10 Мт свинца переработано в тетраэтилсвинец, который используется в качестве антидетонаторной присадки в автомобильном бензине. Из антропогенных источников свинца этот считается важнейшим. Количество свинца, ежегодно попадающего в океан в результате применения алкилсвинца в качестве антидетонатора дизельного топлива, оценивается в 25 кт.

$Pb(CH_2CH_3)_4$ добавляется в бензин, что позволяет двигателям работать при больших давлениях. В бензин добавляют также $CH_2Cl–CH_2Cl$ и $CH_2Br–CH_2Br$. В результате сгорания топлива свинец попадает в атмосферу в виде аэрозольных частиц PbBrCl размером менее 2 мкм, попадающих в легкие и оседающих там.

Общее содержание свинца в водах Мирового океана составляет 2,8 Мт при средней концентрации $2 \cdot 10^{-3}$ мкг·л$^{-1}$. В гидробионтах концентрация свинца варьирует в пределах 50–20 000 мкг·кг$^{-1}$ сырой массы.

Свинец в организме человека накапливается в костях, вытесняя соли кальция. Кроме того, он депонируется в мышцах, печени, почках, селезенке, головном мозге, сердце и лимфатических узлах. Для свинцовой интоксикации характерна «свинцовая колика» – резкий спазм сосудов, повышение артериального давления, спастико-атонические явления в кишечнике, появление судорожных припадков, развивается гипохромная анемия (Гарин и др., 2001). Смертельная доза свинца для человека составляет 20–50 г.

Ртуть

Ртуть относится к числу наиболее токсичных металлов, чаще других встречаемых в окружающей среде. Ртуть – один из самых редких элементов с очень низким содержанием в земной коре. Она встречается в природе в виде красного сульфида, циннабара, черного сульфида и в виде жидкой ртути.

В окружающую среду ртуть поступает как из природных источников, так и из источников техногенного происхождения. Природная ртуть попадает в биосферу из относительно глубоких слоев земной коры благодаря вулканической, гео- и гидротермальной активности.

Главные антропогенные источники ртути:

- сжигание ископаемого топлива;
- выбросы промышленных предприятий, из которых наиболее важны сбросы сточных вод с электролизных фабрик по производству хлорощелочей и едкого натра и предприятий, где сульфат ртути используется в качестве катализатора;
- использование в сельском хозяйстве различных биоцидов, содержащих ртутные соединения.

Было подсчитано, что в результате деятельности человека в окружающую среду ежегодно поступает до 10 кт ртути, из которых 3 кт – за счет сжигания ископаемого топлива. В морскую среду попадает около 5 кт ртути, общее ее количество в водах Мирового океана равно 10 Мт при средней концентрации 0,01–0,03 мкг·л$^{-1}$.

Существуют бактерии, которые переводят минеральную ртуть в монометил (или метил) ртути (CH_3Hg^+) (см. рис. 20).

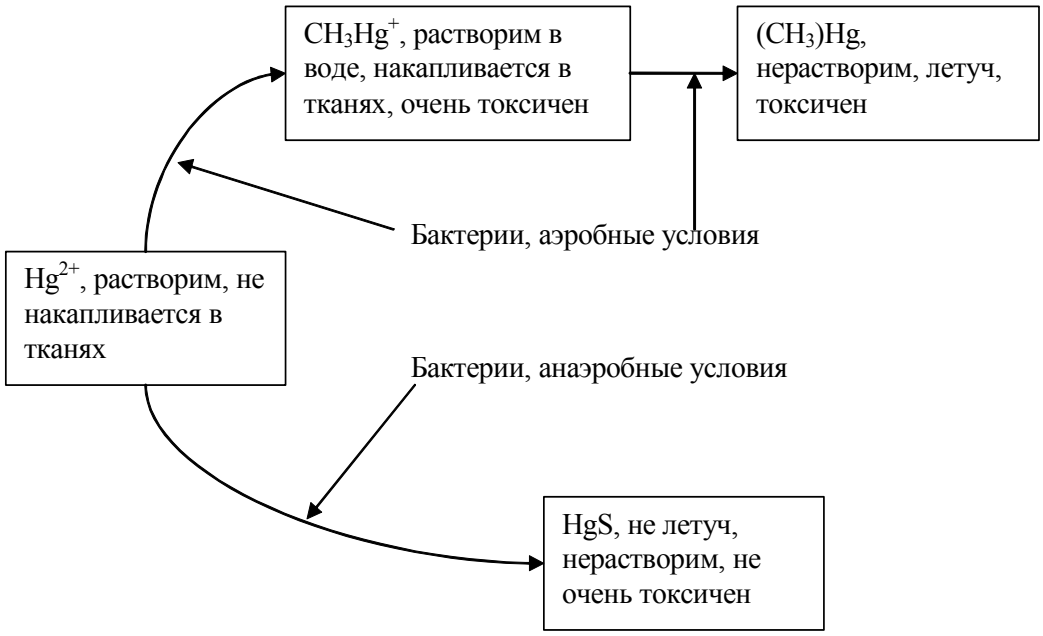


Рис. 20. Поведение ртути в водной среде (до аккумуляции организмами)

Ртуть токсична для фитопланктона, поэтому загрязнение ртутью существенно снижает первичную продукцию морских экосистем. Фито- и зоопланктон аккумулирует ртуть в широком диапазоне концентраций 30–3 800 мкг·кг$^{-1}$ сухой массы, показатель аккумуляции ртути может превышать 40 000.

Ее ПДС для водоемов принято не более 0,005 мг·л$^{-1}$. В континентальных и океанических водах концентрация ртути составляет примерно 1 мкг·кг$^{-1}$. Фактическое содержание ртути в водах рек промышленно развитых стран превышает ПДС в 2–4 раза, а содержание ее в тканях рыб нередко в 100–200 раз превышает таковое в природных водах. В тканях, например тунца, концентрация может достигать 120 мкг·кг$^{-1}$.

Отходы, содержащие ртуть, обычно скапливаются в донных отложениях заливов или эстуариях рек. Дальнейшая ее миграция сопровождается накоплением метиловой ртути и ее включением в трофические цепи водных организмов (особенно крабов и рыб). Например, в канадских озерах Сент-Клэр концентрация ртути в рыбах составляла 2–4 мг·кг$^{-1}$, в мышцах большой голубой цапли 23 мг·кг$^{-1}$, в печени – 175 мг·кг$^{-1}$ (Рамад, 1981).

Смертельная доза солей ртути для человека составляет 0,5 г.

Болезнь Минамата

В Японии болезнь Минамата наблюдалась дважды – в 1953 г. в бухте Минамата, в 1965 г. – в районе Ниигаты.

В декабре 1953 г. жители г. Минамата стали свидетелями страшных явлений. Множество кошек, собак и даже птиц умирало прямо на улице в конвульсиях. Некоторые обезумевшие кошки бросались в воду – поведение, не свойственное животному, известному своей водобоязнью. А через несколько недель уже сами жители стали страдать от неведомой болезни, получившей впоследствии название «болезнь Минамата». На первом этапе заболевания больные чувствуют онемение губ и конечностей. Затем начинаются нарушения зрительной (сужение поля зрения), слуховой и речевой функций (речь становится затрудненной, а фразы все более и более бессвязными). Походка больного делается неуверенной и шатающейся, как у пьяного. Самые обычные действия – выпить стакан воды, прикурить сигарету – требуют мучительного напряжения всех сил, причем тремор (дрожание мышц) все усиливается. Появляются признаки нарушения психики и слабоумия. Смерть наступает или довольно быстро – после нескольких дней конвульсий, или какое-то время спустя – от осложнений на легкие. С конца 1953 по февраль 1971 гг. был зарегистрирован 121 случай болезни Минамата, из

них 50 случаев имели смертельный исход. Выжившие остались инвалидами на всю жизнь. В 22 случаях у женщин, перенесших это заболевание, на свет появились дети с врожденными дефектами.

В августе 1956 г. префектура Кумамото информировала министерство здравоохранения Японии. Правительство обратилось к университету. Вначале предполагалось, что болезнь вызвана неизвестным вирусом. Анализ клинической картины показал, что болезнь вызвана ртутным отравлением. Впервые слово «ртуть» было произнесено в июле 1959 г.

В 1960 г. проф. Тамия выступил с опровержением гипотезы о ртути как причине болезни Минамата и предложил администрации различных министерств создать комитет, состоящий из квалифицированных специалистов, для выяснения истинной природы заболевания. Однако позже выяснилось, что группа Тамия получила взятку от предпринимателей.

Инженеры предприятия Чиссо утверждали, что ртуть никак не могла попасть в залив, поскольку использовалась в замкнутом цикле. Когда завод начал в 1958 г. сбрасывать стоки в другом месте, возник новый очаг заболевания. В феврале 1962 г. были обнаружены органические соединения ртути в осадках на дне залива. Через год было окончательно доказано, что причиной заболевания является метилртуть.

Появление в 1965 г. подобного заболевания в районе Ниигаты, расположенном далеко от Минаматы, послужило еще одним доказательством способности метилртути вызывать эту болезнь. На этот раз 5 человек, из 30 тяжело заболевших, погибли. Все они питались рыбой, выловленной в реке Агано, а в нее попадали сточные воды другого предприятия, синтезирующего ацетальдегид. Этот завод принадлежал могущественному японскому концерну «Шова Денко».

Химические концерны предприняли новую контратаку. В результате министерство здравоохранения лишило всех кредитов группу врачей и экологов, занимавшихся исследованием проблем, связанных с болезнью Минамата.

Наконец, только в сентябре 1968 г. министр здравоохранения Японии официально заявил, что причиной болезни Минамата явились сточные воды завода Чиссо. Потребовалось целых пятнадцать лет упорных исследований, чтобы найти источник загрязнения и доказать это официальным властям (Рамад, 1981; Эрхард, 1984).

Была окончательно установлена картина возникновения этого заболевания. Неорганическая ртуть использовалась в качестве катализатора для производства ацетальдегида и винилхлорида на фабрике Чиссо

Компании Лтд. По неосторожности и ртуть, и метилртуть в течение десятилетия сбрасывались в залив Минамата, соединенный с межостровным морем Яцуширо, крайне слабо сообщавшимся с Тихим океаном на оконечности острова Кюши в западной части Японии. Компания сообщила, что концентрация ртути в стоках винилхлоридной фабрики была 0,1 мг·л$^{-1}$, в стоках ацетальдегидной фабрики – 20 мг·л$^{-1}$. Содержание ртути в поверхностном слое осадков залива Минамата варьировало от 8 до 908 мг·Hg кг$^{-1}$ сухого веса. И метилртуть и неорганическая ртуть аккумулировались в разных гидробионтах. Так, в водах бухты Минамата концентрация этих веществ никогда не превышала 0,1 мкг·кг$^{-1}$, но в некоторых тканях рыб концентрация метилртути достигала 50 мг·кг$^{-1}$. В водах реки Агано также содержалось лишь 0,1 мг метилртути на 1 л воды, в то время как в диатомовых водорослях было обнаружено до 10 мг·кг$^{-1}$, а в рыбах 40 мг·кг$^{-1}$. Затем соединения ртути накапливались в организмах людей, питавшихся морепродуктами. Рыбаки и члены их семей оказались группой наибольшего риска в случае болезни Минамата.

Метилртуть поражала в первую очередь центральную нервную систему, тогда как неорганическая ртуть – почки и другие органы. Главными симптомами болезни были церебральная атаксия, концентрическое сужение поля зрения, дизартрия и т. п., нарушения физического и умственного развития.

К 1987 г. правительство признало 1742 пациента жертвами болезни Минамата, возможное число пострадавших оценивается как 5000.

Сейчас установлено, что загрязнение рыбы ртутью зачастую наблюдается, когда содержание ртути в осадках превышает несколько десятков мг·Hg кг$^{-1}$ сухого веса на значительной площади. Концентрация ртути в рыбах и моллюсках из залива Минамата и близлежащих мест была чрезвычайно высока в 1958 г.: *Hormomya mutabilis* (моллюск) – 108 мг·Hg кг$^{-1}$ сухого веса, *Venus japonica* (моллюск) – 179 мг·Hg кг$^{-1}$ сухого веса, *Nibea schlegeli* (рыба) – 15 мг·Hg кг$^{-1}$ сухого веса.

Концентрация ртути в рыбах и моллюсках существенно снизилась после 1968 г., когда производство винилхлорида и ацетальдегида было остановлено. В 1971 г. концентрация в рыбах составляла 0,1–1,0 мг Hg·кг$^{-1}$ сухого веса (общей ртути) и 0,062–0,42 мг Hg·кг$^{-1}$ сухого веса по метилированной ртути. С 1973 г. правительством Японии установлено предельное содержание ртути в рыбе 0,4 мг Hg·кг$^{-1}$ сырого веса.

В 1989 г. в 87 видах рыб из залива концентрация составляла 0,01–1,74 мг Hg·кг$^{-1}$ сырого веса, в 16 видах рыб – более 0,4 мг Hg·кг$^{-1}$ сырого веса.

Общее количество ртути, попавшее в залив, оценивается в 150 т. Часть ртути переносилась из залива в море Яцуширо. В 1984 г. правительством Японии была начата перекачка загрязненного грунта в специальную область внутри залива Минамата. Общий объем подлежащего обезвреживанию грунта составил 582 000 $м^3$. Общая стоимость работ оценивается в $ 500 млн. К 2011 г. планируется полная очистка от ртути (Matsui, 1991).

Кадмий

В природе кадмий, как правило, ассоциирован с цинком и их разделение экономически нерентабельно.

Ежегодно во всем мире добывается до 18 кт кадмия (Израэль, 1989). Кадмий широко используется в электронной промышленности, производстве пластмасс, красителей, растворителей. Наиболее известно его использование в никеле-кадмиевых аккумуляторах.

В окружающей среде кадмий присутствует в виде двухвалентного иона, осаждаемого в виде карбоната:

$$Cd^{2+} + CO_3^{2-} \rightarrow CdCO_3\downarrow$$

В кислой среде ионы кадмия освобождаются:

$$CdCO_3 + 2H^+ \rightarrow Cd^{2+} + CO_2\uparrow + H_2O$$

К основным антропогенным источникам поступления кадмия в окружающую среду относятся горнорудные и металлургические предприятия, а также сточные воды. Курение поставляет в окружающую среду 6–11 т кадмия ежегодно (Гадаскина, 1988).

Всего воды Мирового океана содержат примерно 140 Мт кадмия при средней концентрации 0,1 мкг·$л^{-1}$. Кадмий накапливается водными животными, но не концентрируется в пищевых цепях (Израэль, 1989). Концентрация кадмия в разных гидробионтах изменяется от 50 до 550 000 мкг·$кг^{-1}$ сухой массы. У некоторых видов устриц, например, коэффициент накопления кадмия равняется 318 000 (Эрхард, 1984).

Кадмий – один из самых опасных токсикантов. Токсичность кадмия связана со схожестью его химических свойств с цинком. При этом он связывается с серой более прочно, чем цинк и, следовательно, вытесняет цинк из многих ферментов, в которых тот используется как кофактор. Естественно, эти ферменты прекращают функционировать.

Смертельной может быть доза 30–40 мг. В организм человека кадмий попадает, в основном, с растительной пищей. Однажды поглощенное количество кадмия выводится из человеческого организма чрезвычайно медленно (0,1 % $сут.^{-1}$). Самые ранние симптомы отравления

кадмием – поражение почек, нервной системы и половых органов. Затем возникают острые костные боли в спине и ногах, нарушаются функции легких (Гарин и др., 2001).

Болезнь Итай-итай

Эта болезнь связана с кадмием, хотя связь неорганического кадмия с болезнью не так очевидна, как в случае с болезнью Минамата. Тем не менее, кадмий признан ведущим фактором, вызвавшим болезнь.

Благодаря активности компании Мицуи, добывающей и производящей цинк, свинец, серебро и золото, кадмий с 1920-х гг. попадал в воды р. Джинцу в центральной части Японии. Эти воды затем использовались для ирригации рисовых полей. Кадмий концентрировался в рисовых зернах. Фермеры ели содержащий кадмий рис в течение нескольких десятилетий. Кадмий вызывал ренальную тубулярную дисфункцию, остеомаляцию[5] и остеопороз[6]. Наиболее характерным симптомом болезни была острая боль в костях, что и выразилось в названии болезни «итай-итай», что в японском соответствует английскому «ouch-ouch» или русскому «ай, болит!»

Несмотря на то, что большое число жертв должно было быть и в период с 1920-го по 1950-е гг., официального признания болезнь не получала до 1967 г. Число жертв, умерших от болезни, составило 396 (305 женщин и 91 мужчина) на 1 426 хозяйств в загрязненной области.

Общее количество кадмия, попавшее в окружающую среду со стоками до 1977 г., оценивается как более 3 000 т. Почва рисовых полей, для ирригации которых использовались загрязненные воды р. Джинзу, и сейчас загрязнена кадмием. Около 90 % поверхностного слоя почв содержат кадмий в концентрациях выше 0,5 мг $Cd \cdot кг^{-1}$, 4 % – выше 3 мг $Cd \cdot кг^{-1}$. Рис, собранный на этих полях, содержит более 0,1 мг $Cd \cdot кг^{-1}$, часто – более 1 мг $Cd \cdot кг^{-1}$. Правительство Японии решило запретить выращивание риса на полях, продуцирующих рис с концентрацией кадмия выше 1 мг $Cd \cdot кг^{-1}$, и не рекомендовать употребление в пищу риса с концентрацией более 0,4 мг $Cd \cdot кг^{-1}$.

Восстановление примерно 50 % почв (200 га) было осуществлено путем глубокой вспашки в 1991 г. Верхние 30 см почвы, особенно сильно загрязненные кадмием, были перемещены вниз. Кадмий из дон-

---

[5] Остеомаляция – заболевание костной ткани выражающееся в размягчении и деформации кости вследствие нарушения минерального обмена.

[6] Остеопороз – разрежение губчатого и кортикального слоев кости вследствие частичного рассасывания костного вещества

ных осадков р. Джинзу продолжает распространяться по окрестным полям во время наводнений (Matsui, 1991. P. 38).

***

Таким образом, мы рассмотрели, как естественные компоненты природной среды – тяжелые металлы – становятся опасными для экологических систем и человека, благодаря техногенной деятельности которого они извлекаются из литосферы, концентрируются и вовлекаются в биотический круговорот. При этом, в силу своей консервативности, они накапливаются в тканях живых организмов так, что их содержание в организмах высших трофических уровней (включая человека) может достигать смертельных величин.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ ВЕЩЕСТВА

С середины XX в. во всем мире значительно увеличилось производство синтетических органических соединений. Если в 1950 г. в мире производилось 7 Мт, в 1970 – 63 Мт, то в 1985 – уже 250 Мт (Израэль, 1989).

Хлорированные углеводороды

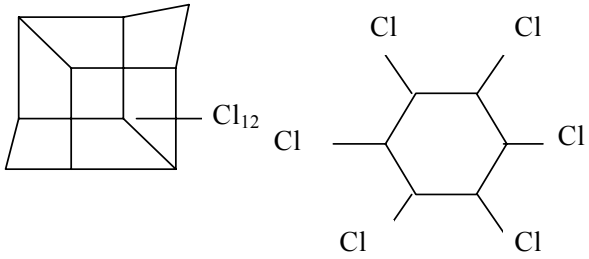
Наибольшую опасность для окружающей среды представляют ксенобиотики – антропогенно синтезированные вещества, чуждые биосфере, в т. ч. высокомолекулярные органические вещества, такие, как хлорированные углеводороды.

В состав группы хлорированных углеводородов входит несколько основных классов:

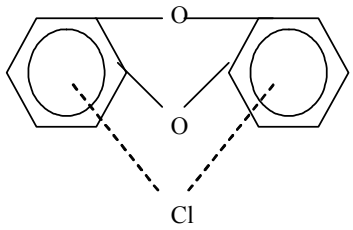
1) хлорированные бифенилы – смесь бифенилов, частью или полностью замещенных атомами хлора (ПХБ);
2) алифатические хлорированные углеводороды, включающие циклические (например, гексахлорциклогексан (ГХГЦ)) и нециклические (например, дихлорэтан) углеводороды;
3) ароматические хлорированные углеводороды (ДДТ, гексахлорбензолы (ГХБ));
4) хлорированные продукты диенового синтеза (альдрины, дильдрин).

Большая часть этих соединений до сих пор используется разными странами как пестициды: гексахлорбензолы (ГХБ), гексахлорциклогексаны (ГХЦГ), особенно γ-изомер (линдан), ДДТ.

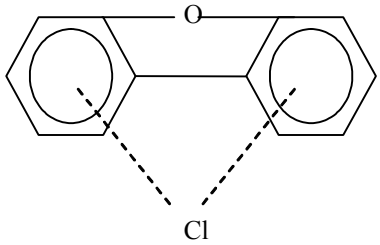
Мирекс и НСН (гексахлороциклогесан (ГХЦГ), линдан)



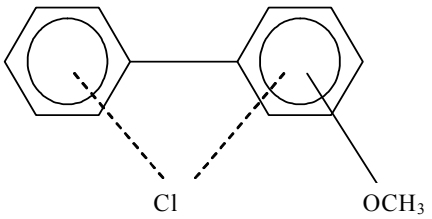
Полихлорированные диоксины (ПХДД)



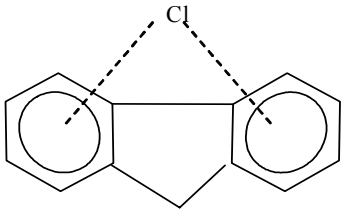
Полихлорированные дибензофураны (ПХДФ)



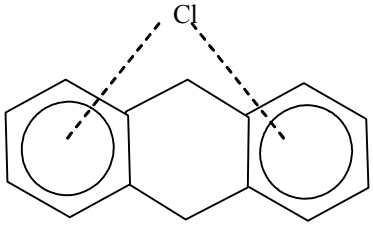
Полихлорбифениланизолы (ПХБА)



Полихлорфлуорены (ПХФ)



Полихлордигидроантрацены (ПХДГА)



Наиболее изучены среди хлорированных углеводородов ПХБ, поскольку они представляют особый интерес по следующим причинам:

- большие масштабы производства и широкое применение в промышленных и бытовых материалах;
- высокая устойчивость к биодеградации и, следовательно, способность к биоаккумуляции;
- токсичность.

ПХБ применяют в качестве диэлектриков в трансформаторах и крупных конденсаторах, в системах теплопередачи и гидравлических системах, они входят в состав смазочных и охлаждающих масел, пестицидов, а также используют в качестве пластификаторов в красителях, в копировальной бумаге, клеях, замазках и пластических массах.

Поскольку ПХБ столь широко применяются в материалах, использующихся современной цивилизацией, в бытовом и промышленном мусоре содержится много ПХБ. Очевидно, что кроме целенаправленного внесения ПХБ в окружающую среду как пестицидов, большое количество их попадает в воздух и, соответственно, в воду и почву в результате сжигания мусора на мусоросжигающих заводах. В Британии, например, сжигание мусора ответственно за 60–85 % общего загрязнения среды ПХБ (Ryder, 1999). «Зеленые» часто с торжеством указывают на тот факт, что при анализе тканей египетских мумий в них не обнаружено диоксинов и других ПХБ. Это совершенно естественно, поскольку ПХБ – продукт современной цивилизации, во многом основанной на материалах, содержащих ПХБ. О масштабах производства и распространения ПХБ в современном мире можно судить по данным табл. 34. Видно, что из всех произведенных ПХБ примерно третья часть находится в окружающей среде, из них около 2 % аккумулировано биотой. Львиная доля ПХБ в окружающей среде сосредоточена в пресноводных и прибрежных донных отложениях и в водах открытого океана.

ПХБ, как было сказано выше, токсичны. Так, в 1968 г. в г. Юшо (Япония) произошло массовое отравление ПХБ, в результате случайного загрязнения почвы техническими маслами. 1700 человек отравилось рисом, выросшим на этих полях. 20 человек скончалось. Другая трагедия произошла в 1979 г. в Ю Ченге на Тайване. Здесь также произошло разлитие масла на сельскохозяйственные поля и 2000 человек отравилось рисом. В настоящее время оба этих случая связывают с диоксинами, поскольку гипотетически при термической обработке загрязненного риса диоксины могли образоваться. Прямых доказательств этого, тем не менее, нет.

Таблица 34

Оценка распределения ПХБ в окружающей среде в глобальном масштабе (пересчитано на 2000 г. по Израэль, 1989)

Среда	Содержание ПХБ		
	т	%	%
Пресноводные и прибрежные морские экосистемы			
Атмосфера	750–850	0,31	
Реки и озера	5 250–5 950	0,94	
Морские воды	3 600–4 080	0,64	
Почва	3 600–4 080	0,64	
Донные осадки	195 000–221 000	35	
Биота	6 450–7 310	1,1	
Итого (А)	214 500–243 100	39	
Экосистемы открытого океана			
Атмосфера	1 185–1 343	0,21	
Морская вода	345 000–391 000	61	
Донные отложения	165–187	0,03	
Биота	405–459	0,07	
Итого (Б)	346 500–392 700	61	
Всего в окружающей среде (А+Б)	561 000–635 800	100	31
Разложено и сожжено	64 500–73 100		4
Применяется в промышленности	1 174 500–1 331 100		65
Мировое производство	1 800 000–2 040 000		100

Данные о токсичности диоксинов противоречивы. Противники диоксинов оперируют, например, такими фактами. Исследование 1189 рабочих, контактировавших с диоксинами с 1952 по 1984 гг. на производстве пестицидов в Гамбурге, показало, что смертность в этой группе выше от разных причин (рак, ишемическая болезнь сердца и др.), чем в контрольной группе из 2528 людей, живущих в том же регионе (Ryder, 1999). Эти данные не могут не вызывать сомнения. Каким образом мог вестись мониторинг здоровья людей в связи с диоксинами с начала 1950-х гг., если сама диоксиновая проблема привлекла внимание ученых и общественности только в середине 1970-х? Произошло это следующим образом.

10 июля 1976 г. в Севезо (Италия) произошел взрыв на химическом заводе Хоффман–Ля Роше. В атмосферу было выброшено облако, содержавшее, по разным оценкам, от 2 до 159 кг ТХДД[7] – наиболее из-

[7] ТХДД – 2,3,7,8- тетрахлор-дибензо-*р*-диоксин, считающийся одним из сильнейших ядов.

вестного из диоксинов. Диоксин выпал с осадками на территории 2,8 км^2. Прямое действие диоксина вызвало повреждения кожи у людей, гибель цыплят и кроликов, дефолиацию деревьев. Район поражения был разделен на три зоны. Из первой зоны были эвакуированы 735 чел., а жители второй и третьей зон (4699 и 31 800 чел., соответственно) в течение 10 лет после этого подвергались регулярному медицинскому обследованию. Эти обследования показали несколько повышенную частоту сердечных заболеваний и рака соединительной (в том числе крови) и мягких (в том числе печени) тканей.

Для экологических движений авария в Севезо стала символом катастрофической опасности диоксинов для окружающей среды и здоровья человека. По мнению К. Я. Кондратьева, «для получения необходимой финансовой поддержки воздействие диоксинов было сознательно преувеличено… хотя в действительности очень высокая токсичность диоксинов проявляется только по отношению к некоторым видам животных, причем в высшей степени дифференцированно (так, например, морские свинки на три порядка величины более чувствительны к воздействию ТХДД, чем человек)… Не нашли убедительных подтверждений и предположения о важной роли диоксинов как причины рака, подавления иммунных и репродуктивных функций» (1999. С. 163).

На компоненты природных экосистем диоксины также далеко не всегда оказывают катастрофическое действие. Например, воздействие диоксинов в течение 14 лет не оказало никакого статистически значимого воздействия на размер популяции и удельную скорость роста обыкновенного баклана (*Phalacrocorax carbo*) пруда Шинобазу (Япония) (Murata, 2003).

Показано накопление диоксинов в печени, почках, жире, крови, мускулах, тканях мозга и легких человека (Maruyama, 2003). Установлено, что содержание диоксинов в человеческом молоке в 4 раза превышает таковое в коровьем (Neurohr, 1999). Понятно, что это связано с положением человека в трофической цепи. Последние исследования, например в Японии, показали, что после запрещения использования ПХБ-пестицидов, несмотря на высокие величины ежедневного поступления и накопления целого ряда ПХБ, в том числе диоксинов, существенной угрозы здоровью населения Японии или его потомства не существует (Yoshida, 2003).

Пестициды

Пестициды – необходимый компонент современного сельского хозяйства. Мировые потери урожая от болезней, вредителей, сорняков составляют:

- зерновых – 510 Мт;
- сахарной свеклы – 569 Мт;
- сахарного тростника – 567 Мт;
- картофеля – 129 Мт.

Без применения пестицидов урожайность в мире снизилась бы:

- для картофеля – на 37 %;
- для капусты – на 22 %;
- для яблок – на 10 %;
- для персиков – на 9 %.

Для борьбы с вредителями и болезнями сельскохозяйственных культур сначала использовали вещества, содержащие тяжелые металлы, такие, как свинец, мышьяк и ртуть. Эти неорганические соединения называют *пестицидами первого поколения*.

Современные пестициды представляют собой большую группу органических веществ, токсичных для разного рода нежелательных организмов. По механизму биологического действия они подразделяются на: зооциды; инсектициды; эпициды; акарициды; родентициды; лимациды; нематоциды; фунгициды; бактерициды; гербициды; дефолианты; дефлоранты; десиканты (для высушивания листьев на корню); фумиганты (для окуривания угодий или помещений); ретарданты (для регуляции роста и развития растений); репелленты (для отпугивания насекомых, грызунов); аттрактанты (для привлечения насекомых с последующим уничтожением).

Сегодня в мире в среднем на 1 га наносится 300 г химических средств защиты растений.

Оказалось, что использование органических пестицидов связано с целым рядом проблем. Их можно разделить на четыре категории:

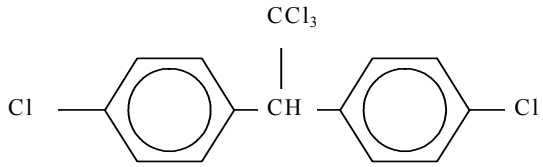
- развитие устойчивости у вредителей;
- возрождение вредителей и вторичные вспышки численности;
- рост затрат;
- нежелательное воздействие на окружающую среду.

Успехи применения пестицидов в 1950–70-е гг. вызвали интерес к использованию аналогичных методов в водном хозяйстве. Стали исследовать возможность применения гербицидов, альгицидов, моллюски-

цидов, ихтиоцидов и других биоцидов для подавления или сокращения численности «сорных» и «вредных» гидробионтов. Неприятной неожиданностью стало то, что в водных экосистемах отрицательные последствия применения пестицидов оказались даже резче и острее, чем в экосистемах наземных.

ДДТ

В поисках средства борьбы с вредителями швейцарский химик Пауль Мюллер начал систематически изучать воздействие некоторых органических веществ на насекомых в 1930 г. К 1938 г. он натолкнулся на *дихлордифенилтрихлорэтан* (ДДТ), который впервые был синтезирован еще в 1874 г.:



ДДТ неожиданно стал долгожданным «чудо-оружием», веществом, чрезвычайно токсичным для насекомых и относительно безвредным для человека и других млекопитающих. Он обладал *широким спектром действия*, т. е. его можно успешно использовать против очень многих видов насекомых-вредителей. Кроме того, ДДТ оказался *стоек*, т. е. с трудом разрушался в окружающей среде и обеспечивал продолжительную защиту от вредителей. Это его свойство давало дополнительную экономию, так как отпадала необходимость в затратах труда и материала на неоднократные обработки. Фермеры смогли отказаться от других, более трудоемких методов борьбы, в частности, севооборота и уничтожения остатков прошлогодних культур. Еще одним положительным качеством ДДТ стала дешевизна его производства. В разгар использования ДДТ в начале 1960-х гг. фунт препарата стоил не более 20 центов (Небел, 1993).

В первое время ДДТ был настолько эффективен, что снижение численности вредителей во многих случаях привело к резкому росту урожаев. Стало возможным выращивать менее устойчивые к вредителям, но более урожайные сорта, распространить некоторые культуры в новые климатические зоны, где ранее они были бы погублены насекомыми.

Мало того, из-за широкого спектра инсектицидного действия ДДТ стал эффективным средством борьбы с насекомыми, переносящими инфекции. Во время второй мировой войны его использовали против вшей, распространявших сыпной тиф среди солдат, находившихся в ан-

тисанитарных фронтовых условиях. Благодаря ДДТ это была первая из больших войн, в которой от тифа погибло меньше людей, чем от боевых ранений. Всемирная организация здравоохранения распространила ДДТ в тропических странах для борьбы с комарами и достигла заметного сокращения смертности от малярии. Вне всякого сомнения, ДДТ спас миллионы жизней.

В 1948 г. Пауль Мюллер, вполне заслуженно, получил за свое открытие Нобелевскую премию. В 1970-е гг. когда выяснилось, что ДДТ благодаря своей устойчивости быстро накапливается в пищевых цепях и опасен для людей, использование ДДТ было запрещено в большинстве развитых стран. В бывшем СССР ДДТ продолжал использоваться в количествах, официально не превышающих ПДК (для воды/почвы – не более 0,1 мг·л$^{-1}$/кг$^{-1}$). В настоящее время в биосфере находится ориентировочно 1 Мт ДДТ (Мазур, 1996).

Поступление пестицидов в гидросферу и его последствия

Пестициды поступают в водоемы с дождевыми и талыми водами (поверхностный сток), после авиа- и наземной обработки сельскохозяйственных угодий, лесов и водоемов пестицидами, с дренажно-коллекторными водами, образующимися при выращивании хлопка и риса, со сточными водами предприятий, производящими эти вещества. В составе мирового поверхностного стока содержится не менее 2 Мт инсектофунгицидов и других пестицидов органической природы, которыми ежегодно обрабатываются посевы и насаждения сельскохозяйственных культур.

Использование ПХБ в качестве пестицидов обуславливает значительно большее загрязнение ими окружающей среды, чем поступление из других источников. Так, например, доля диоксинов в донных осадках Токийского залива, попавших туда из-за использования пестицидов, оказалась в 5 раз выше, чем благодаря поступлению из других источников (Masunaga, 2003).

Стойкие пестициды (ДДТ и др.) способны к биоаккумуляции. Как правило, в воде часть их находится в растворенном виде в малых и ультрамалых концентрациях, порядка нг или мкг·л$^{-1}$ воды, но значительно большая их доля адсорбирована на неорганических и органических частицах, на поверхности тел организмов бактерио-, фито- и зоопланктона. Гидробионты-фильтраторы, поглощая взвеси непосредственно из воды и выедая фито- и бактериопланктон, накапливают пестициды в своих тканях и передают их в последующие звенья трофических цепей – рыбам. При отмирании планктон оседает на дно и за-

грязняет донные отложения. Донные отложения служат пищей организмам детритофагам, поедание которых рыбами-бентофагами обеспечивает накопление пестицидов уже в их тканях. Таким образом, происходит загрязнение пестицидами двух основных подсистем водной экосистемы: пастбищной и детритной цепей питания.

Эта вероятность концентрирования веществ в достаточно длинных цепях пресноводной или морской среды представляет наиболее опасное последствие загрязнения вод пестицидами.

В качестве наиболее известного примера потрясений, вызванных заражением вод хлорорганическими инсектицидами можно привести катастрофу на озере Клир-Лейк в Калифорнии. В 1949, 1954, 1957 гг. озеро было обработано ТДЕ (соединение типа ДДТ) с целью уничтожения комаров (*Chaoborus astictopus*). Озеро было обработано относительно слабыми дозами ТДЕ (14 мкг·л$^{-1}$). После распыления препарата его концентрация в планктоне составляла 5 мг·кг$^{-1}$, т. е. в 30 раз выше. В жировой прослойке и мышцах сомика (*Ameirus catus*), выловленного в 1958 г., содержалось соответственно 1700–2375 (в 1000–1500 раз выше, чем в воде) и 22–221 мкг·кг$^{-1}$ этого вещества. Результатом этого стало быстрое уменьшение колонии западных поганок (*Aechmophorus occidentalis*) – птиц, населяющих это озеро и потребляющих в пищу только рыбу. Из 1000 гнездующихся пар после обработки препаратом осталось лишь 30, и т. е. оказались почти стерильными. В тканях мертвых птиц содержалось до 2500 мг·кг$^{-1}$ ТДЕ, т. е. в 500 раз выше, чем в планктоне и в 15 000 раз выше, чем в воде (Рамад, 1981). Другой пример накопления трех разных пестицидов в пищевых цепях оз. Онтарио приведен в табл. 35. В табл. 36 приведены усредненные данные по накоплению ДДТ компонентами озерной экосистемы средних широт.

Таблица 35

Содержание пестицидов в организмах в озере Онтарио (мкг·кг$^{-1}$ сухого веса/л) (Allan, 1991)

Компонент	ДДТ	Мирекс	Линдан
Вода	0,3–57	0,1	0,4–11
Донные осадки	25 000–218 000	144 000	46 000
Бентос	440 000–1 088 000	41 000–228 000	?
Планктон	63 000–72 000	12 000	12 000
Рыбы	620 000–7 700 000	50 000–340 000	2 000–360 000
Яйца птиц	7 700 000–34 000 000	1 800 000–6 350 000	78 000

Таблица 36

Биологическое концентрирование ДДТ в пресноводных экосистемах (Jørgensen, 1992)

Компонент	Концентрация ДДТ, мг·кг$^{-1}$ сх. в.	Коэффициент накопления
Вода	0,000003	1
Фитопланктон	0,0005	160
Зоопланктон	0,04	13 000
Мелкие рыбы	0,5	167 000
Крупные рыбы	2	667 000
Рыбоядные птицы	25	8 500 000

Понятно, что аккумуляция пестицидов происходит не только в пресноводных экосистемах, но и в океанских. В качестве примера могут служить концентрации трех пестицидов и коэффициенты их накопления в тихоокеанских животных (см. табл. 37, 38).

Таблица 37

Средняя концентрация в морской воде и гидробионтах (мкг·кг$^{-1}$) хлорированных углеводородов в Тихом океане (Израэль, 1989)

Объект	ПХБ	ДДТ	Линдан
Океанская вода	0,04–0,59	0,006–0,48	0,52–8,2
Зоопланктон	1,8	1,7	0,26
Миктофиды[8]	48	43	2,2
Кальмары	35–95	16–28	0,93–1,5
Полосатый дельфин	2800–4100	4200–6000	48–89

Таблица 38

Коэффициент накопления хлорированных углеводородов в Тихом океане (Израэль, 1989)

Объект	ПХБ	ДДТ	Линдан
Зоопланктон	$6{,}4 \cdot 10^3$	$1{,}2 \cdot 10^4$	$1{,}2 \cdot 10^2$
Миктофиды	$1{,}7 \cdot 10^5$	$3{,}1 \cdot 10^5$	10^3
Кальмары	$2{,}4 \cdot 10^5$	$1{,}6 \cdot 10^5$	$5{,}2 \cdot 10^2$
Полосатый дельфин	$1{,}3 \cdot 10^7$	$3{,}7 \cdot 10^7$	$3{,}7 \cdot 10^4$

Надо отметить, что ПХБ накапливаются и в организмах типичных сухопутных животных (Hoekstra, 2003). Постоянное накопление в воде хлорорганических пестицидов представляет серьезную угрозу для жизни не только животных, но и людей (см. табл. 39).

[8] Миктофиды – светящийся анчоус.

Таблица 39

Концентрации ДДТ (мг·кг$^{-1}$ сх. в.) (Jørgensen, 1992)

Объект	Концентрация
Атмосфера	0,000 004
Дождевая вода	0,0002
Атмосферная пыль	0,04
Возделываемые почвы	2,0
Пресная вода	0,00001
Морская вода	0,000001
Трава	0,05
Водные макрофиты	0,01
Фитопланктон	0,0003
Наземные беспозвоночные	4,1
Водные беспозвоночные	0,001
Пресноводные птицы	2,0
Морские птицы	0,5
Глотатели	2,0
Травоядные млекопитающие	0,5
Хищные млекопитающие	1,0
Человеческая пища, растительная	0,02
Человеческая пища, животная	0,2
Человек	6,0

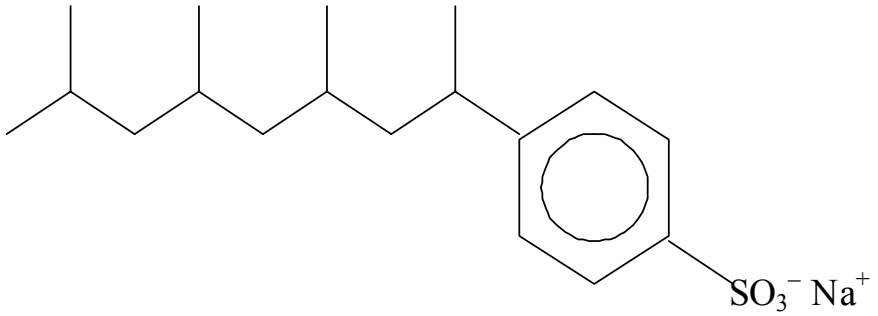
Синтетические поверхностно-активные вещества

Обычные мыла изготавливаются нагреванием сала с каустической содой. Основной активный компонент такого мыла – стеарат натрия: $(CH_3–(CH_2)_{16}–CO–O)^-\ Na^+$, легко разлагается в водной среде и представляет опасность для окружающей среды не большую, чем другие легкоокисляемые органические вещества, входящие в состав бытовых сточных вод.

Но с 1950-х гг. начали применяться более эффективные *синтетические моющие средства* (СМС). В таких моющих средствах содержатся активные соединения – сурфактанты (детергенты), обладающие более сильными поверхностно-активными свойствами, чем «натуральное» мыло. Кроме того, СМС, или *синтетические поверхностно-активные вещества* (СПАВ), лучше стирают в жесткой воде, в которой применение обычного мыла, как известно, затруднено.

Обычно такое поверхностно-активное вещество растворено в триполифосфате натрия или в четырехзамещенном трифосфате натрия. Если мыло в воде подвергается полному гидролизу и разлагается до легко

усвояемых водной микрофлорой соединений, то СМС обладают многими нежелательными свойствами (вспенивание воды, возникновение кислородного дефицита, токсичность для гидробионтов). Кроме того, входящие в состав СМС фосфатные наполнители вызывают эвтрофирование водоемов. В связи с последней опасностью в настоящее время фосфорсодержащие детергенты в развитых странах заменены сульфатсодержащими веществами, например такими как алкилбензолсульфонат натрия (Эткинс, 1991):



лорилсульфат натрия:

$$(CH_3–(CH_2)_{11}–O–SO_2–O)^- Na^+.$$

Кроме того, они содержат добавочные ингредиенты: ароматизирующие вещества, отбеливающие реагенты (персульфаты, пербораты), токсичные для водных организмов.

В настоящее время СПАВ – одни из самых распространенных химических загрязнителей водоемов. Они поступают в водные объекты в результате их широкомасштабного применения с бытовыми, промышленными и сельскохозяйственными стоками. В сельском хозяйстве поверхностно-активные вещества используются для эмульгирования пестицидов. В подземные воды поверхностно-активные вещества попадают в результате применения почвенных методов очистки сточных вод, при пополнении запасов подземных вод из открытых водоемов и при загрязнении почвы этими веществами.

Среднее потребление детергентов на одного жителя планеты составляет 2,5 г·сут$^{-1}$. При нормах водоотведения в пределах 125–350 л на человека в сутки среднее расчетное содержание поверхностно-активных веществ в бытовых сточных водах колеблется в пределах 7,1–20 мг·л$^{-1}$.

Кроме описанных выше *ионных детергентов* производятся и *неионные детергенты*. Примером их может служить полиоксиэтилен (Эткинс, 1991):

$$CH_3–(CH_2)_{11}–O–CH_2–CH_2–OH.$$

Их используют, как правило, для эмульгации нефтяных загрязнений больших масштабов.

Поверхностно-активные вещества – «экологически жесткие» вещества. На их окисление расходуется много растворенного кислорода, который, таким образом, отвлекается от процессов биологического окисления. Кроме этого косвенного вреда детергенты оказывают и прямое токсическое действие на водных животных. Они нарушают функции биологических мембран. Это вызывает жаберные кровотечения и удушье у рыб и беспозвоночных животных. Для теплокровных они усиливают токсическое и канцерогенное влияние других загрязняющих веществ. Как было сказано выше, поверхностно-активные вещества бытового назначения – анионные детергенты. Обычно они менее токсичны, чем неионные (см. табл. 40). Последние особенно трудно ассимилируются природной средой и крайне отрицательно влияют на состояние водных экосистем.

Таблица 40

Содержание в воде детергентов, приводящее к 50%-ной смертности через 48 ч среди типичных морских беспозвоночных, мг·л$^{-1}$ (Сытник, 1989)

Вид	Анионные	Неионные
Полихета *Capitella capitata*	1,0–10	1,0–5,0
Полихета *Scolepsis fuliginosa*	10–25	0,5–5,0
Креветка *Crangon crangon*	100	33–100
Изопода *Sphaeroma serratum*	800	10–100
Мидия *Mutilus galloprovincialis*	800	1,0–25
Моллюск *Cardium edule*	10–33	10–100

***

Рассмотренные материалы свидетельствуют об опасности внесения в биосферу несвойственных для нее веществ. Для любого органического вещества, производимого биосферой (даже для бенз(а)пирена и нефтепродуктов), в природе существуют ферменты, способные это вещество разложить до минеральных компонентов. Синтетические же вещества, попав в биосферу, практически не разлагаются ею и, накапливаясь в пищевых цепях, как и тяжелые металлы, способны представить опасность для здоровья и жизни человека.

6. ГЛОБАЛЬНЫЕ ПРОБЛЕМЫ

Что такое экологический кризис? Можно определить его как «непоправимое ухудшение окружающей человека среды, т. е. такое ее изменение, которое не может быть устранено человеком в более или менее короткие сроки» (Будыко, 1977. С. 260). Но тогда мы должны согласиться с М. М. Будыко и в том, что «все формы локальных изменений окружающей среды, создаваемых человеком (за единственным исключением уничтожения некоторых видов животных), нельзя считать непоправимыми. Наличие возможности почти полностью устранить ущерб, нанесенный природе нашей планеты, позволяет считать, что глобального экологического кризиса сейчас не существует» (Будыко, 1977. С. 261).

Более корректно определение экологического кризиса Н. Ф. Реймерса: «напряженное состояние взаимоотношений между человечеством и природой, характеризующееся несоответствием развития производительных сил и производственных отношений в человеческом обществе ресурсно-экологическими возможностями биосферы» (Реймерс, 1998. С. 250). Его следует отличать от экологической катастрофы именно тем, что кризис, в отличие от катастрофы, – явление обратимое. Современный кризис характеризуется неспособностью биосферы справиться со все возрастающим потоком загрязнений.

Наибольшее внимание в настоящее время привлекают, кроме рассмотренного нами выше загрязнения токсичными веществами, следующие слагаемые экологического кризиса – радиационное загрязнение, и последствия загрязнения атмосферы: кислотные дожди, разрушение озонового слоя и парниковый эффект.

РАДИАЦИОННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

Изотопы и радиоактивное излучение

Изотопы – это атомы элемента с одним и тем же атомным номером, но с различными атомными массами. Термин «изотоп» предложил Содди в 1918 г. для обозначения двух или более веществ с разной массой, занимающих одно и то же место в периодической таблице. Известно 340 естественных изотопов элементов.

$$A=Z+N,$$

$$N=A–Z,$$

$$Z=A–N,$$

где A – массовое число, Z – порядковый номер элемента в периодической системе, равный заряду ядра, числу протонов и числу орбитальных электронов атома, N – число нейтронов. У легких изотопов A = 2Z. Это соотношение выдерживается до кальция-40. По принципу четности нейтронов и протонов все изотопы могут быть разделены на 4 типа:

Число протонов	Число нейтронов	
	Четное	Нечетное
Четное	Четно-четные, 166 изотопов, ${}^{16}_{8}O$	Четно-нечетные, 55 изотопов, ${}^{9}_{4}Be$
Нечетное	Нечетно-четные, 47 изотопов, ${}^{7}_{3}Li$	Нечетно-нечетные, 5 изотопов, ${}^{6}_{3}Li, {}^{10}_{5}B, {}^{14}_{7}N, {}^{50}_{23}V, {}^{180}_{73}Ta$

Еще Д. И. Менделеев обнаружил аномальность соотношений для трех пар элементов (более тяжелые элементы с меньшими порядковыми номерами, чем более легкие):

${}^{40}_{18}Ar$ и ${}^{39}_{19}K$;

${}^{59}_{27}Co$ и ${}^{58}_{28}Ni$;

${}^{128}_{52}Te$ и ${}^{127}_{53}I$.

Эти и другие аномалии были объяснены с открытием радиоактивности. *Радиоактивность* – самопроизвольный переход ядер нестабильных атомов в более стабильное состояние. В результате изменений в ядрах атомов выделяется издучение:

α-лучи (ионы гелия);

β-лучи (электроны);

γ-лучи (электромагнитные волны).

Удаление α-частицы из ядра смещает атомный номер в периодической таблице на 2 позиции влево. Массовое число элемента при этом уменьшается на 4 единицы.

При β-распаде массовое число не изменяется. При обычном β-распаде нейтрон превращается в протон с выделением электрона, а атомный номер элемента увеличивается на единицу. При электронном захвате протон переходит в нейтрон в результате перемещения электрона из К-оболочки атома в ядро. Атомный номер при этом уменьшается на единицу, β-излучение отсутствует, но выделяются Х-лучи.

γ-лучи испускаются при возвращении ядра из возбужденного состояния в обычное состояние.

Все три вида излучения являются ионизирующими и способны наносить повреждения биологическим объектам (лучевая болезнь, мута-

ции, образование злокачественных опухолей). Наибольшей проникающей способностью обладает γ-излучение.

Содержание стабильных изотопов часто выражают с помощью формулы:

$$\delta = \left(\frac{R_{образец} - R_{стандарт}}{R_{стандарт}} \right) \cdot 1000,$$

где R – соотношение стабильных изотопов ($^{13}C/^{12}C$), ($^{34}S/^{32}S$), ($^{18}O/^{16}O$) и т. д.

Так, например, $\delta^{13}C$ составляет для атмосферы -7 ‰, а для ископаемого топлива -26 ‰, $\delta^{34}S$ для ископаемых топлив лежит от 0 до +5 ‰, а для ДМС +20 ‰. Это позволяет различать источники поступления различных веществ в окружающую среду.

При радиоактивном распаде с изменением атомного номера первоначальный изотоп называется материнским, новообразованный – дочерним.

$$dN / dt = -\lambda N,$$

где N – число неизмененных атомов, t – время, λ – постоянная распада данного радиоактивного изотопа, которую можно выразить как долю распавшихся атомов на один атом в секунду.

Если интегрировать уравнение распада от $t = 0$ до t и от N_0 до N, где N_0 – число атомов при $t = 0$, потенцируем и получаем:

$$N = N_0 e^{-\lambda t}.$$

Часто используется период полураспада – время распада половины первоначального числа атомов. Константа распада λ и период полураспада $t_{½}$ связаны между собой

$$1/2 = e^{-\lambda t_{1/2}} \text{ или } t_{1/2} = \ln 2 / \lambda.$$

Если P – число материнских атомов в минерале, а D – число дочерних атомов, то

$$P = (P + D)e^{-\lambda t}, \text{ или } D = P(e^{\lambda t} - 1).$$

Отсюда

$$P/(P + D) = e^{-\lambda t},$$

$$e^{\lambda t} = (P + D)/P,$$

$$\lambda t = \ln(1 + D/P),$$

$$t = 1/\lambda \ln(1 + D/P).$$

Изотопы в окружающей среде

Наибольшую опасность из радиоактивных элементов представляют те, у которых период полураспада составляет от нескольких недель и месяцев до нескольких лет (см. табл. 41), поскольку короткоживущие изотопы распадаются быстро и не успевают принести существенного вреда, а долгоживущие – слабо радиоактивны.

Таблица 41

Основные радиоактивные изотопы, имеющие значение для экологии (Рамад, 1981)

Радиоизотоп (в скобках – стабильный изотоп)	Период полураспада	Излучение		
		α	β	γ
Группа А: радиоизотопы элементов, составляющих основу живого вещества				
^{14}C (^{12}C)	5568 лет		+	
^{3}H (^{1}H)	12,4 года		+	
^{32}P (^{31}P)	14,5 сут.		+++	
^{35}S (^{32}S)	87,1 сут.		+	
^{45}Ca (^{40}Ca)	160 сут.		++	
^{24}Na (^{23}Na)	15 ч.		+++	+++
^{42}K (^{39}K)	12,4 ч.		+++	++
^{40}K (^{39}K)	1,3 млрд. лет		++	++
^{59}Fe (^{56}Fe)	45 сут.		++	+++
^{54}Mn (^{55}Mn)	300 сут.		++	++
^{131}I (^{127}I)	8 сут.		++	++
Группа В: обильны в радиоактивных осадках, выбросах при авариях реакторов				
^{90}Sr (^{88}Sr)	27,7 года		++	
^{137}Cs (^{133}Cs)	32 года		++	+
^{144}Ce (^{140}Ce)	285 сут.		++	+
^{106}Ru (^{101}Ru)	1 год		+	
^{91}Y (^{89}Y)	61 сут.		+++	++
^{239}Pu (^{244}Pu)	24000 лет	++++		++
Группа С: инертные газы				
^{41}Ar (^{40}Ar)	2 ч.		++	
^{85}Kr (^{84}Kr)	10 лет		+	
^{133}Xe (^{131}Xe)	5 сут.		+++	

+ – энергия меньше 0,2 МэВ, ++ – энергия 0,2–1 МэВ, +++ – энергия 1–3 МэВ, ++++ – энергия больше 3 МэВ

Серьезную проблему представляют стронций-90 и цезий-137 благодаря своей способности к накоплению в человеческом организме. Стронций благодаря своему химическому сходству с кальцием очень

легко проникает в костную ткань позвоночных, а цезий может накапливаться в мускулах, замещая калий.

Фоновое содержание стронция-90 в почвах составляет 28 г·т$^{-1}$, в почвах крупных городов – 44 г·т$^{-1}$. Содержание цезия-137 в воздухе составляет (пг·м$^{-3}$): 20 (Норвегия), 40 (Гренландия), 60–1500 (ФРГ), 16–1500 (Япония), 70–300 (США, Канада) (Мазур, 1996).

В организм человека цезий и стронций попадают с пищей. Средние содержания их в культурных растениях приведены в табл. 42 (один Бк соответствует одному распаду в сек).

Таблица 42

Среднее содержание ^{90}Sr и ^{137}Cs (Бк·кг$^{-1}$ сухой массы) в культивируемых растениях

Культура	^{90}Sr	^{137}Cs
Пшеница (зерно)	2,849	10,730
Рожь (зерно)	2,701	7,400
Ячмень (зерно)	3,108	6,290
Морковь	0,555	1,887
Капуста	0,469	2,109
Картофель	0,185	1,406
Свекла	0,666	1,702
Яблоки	0,333	1,998

После газа радона-222 калий-40 занимает второе место в создании природного радиоактивного фона, за ним следуют уран, радий и торий. Содержание этих радиоактивных элементов в различных породах приведено в табл. 43, 44. Поскольку строительные материалы изготавливаются из природного сырья, практически все они также в разной степени радиоактивны (см. табл. 45).

Надо отметить, что опасность ионизирующей радиации для живых существ зачастую преувеличивается. Во-первых, она имеет пороговый уровень, ниже которого воздействие радиации на организмы не является вредным. Во-вторых, малые дозы радиации могут быть полезными (так называемый «эффект хормезиса»).

Так, исследования воздействия малых доз радиации на животных показали, что продолжительность жизни облученных мышей, крыс, собак оказалась дольше, они были более здоровыми и приносили более многочисленное потомство, чем животные, не подвергавшиеся облучению (Кондратьев, 1999). Сходные данные получены и для человека (Кузин, 1991). При малых дозах гамма-излучения и быстрых нейтронов наблюдалось усиление роста водорослей, увеличение продолжительности жизни мышей и морских свинок. Хормезис проявляется в стимули-

ровании восстановления ДНК, синтезе белков, образовании антистрессорных белков, обезвреживании свободных радикалов, стимулировании иммунной системы. У млекопитающих обнаружено усиление защитных реакций по отношению к опухолевым и инфекционным заболеваниям, в частности, лейкемией, раком и саркомой (Кондратьев, 1999).

Таблица 43

Распространение ^{40}K в окружающей среде

Источник	Бк·кг$^{-1}$
Морская вода	12–15
Почвы	37–1100
Известняк	30–40
Гранит	925–1200
Базальт	290–400
Изверженные породы	814–925
Глинистые сланцы	85–850
Песчаники	300–400
Апатиты	44–170
Фосфатиты	230
Фосфатно-калийные удобрения	5900
Азотно-фосфорно-калийные удобрения	1200–5900

Таблица 44

Концентрации радиоактивных изотопов (Бк·кг$^{-1}$) в горных породах

Тип породы	^{238}U	^{226}Ra	^{232}Th
Граниты	59	96–114	81,4
Диориты	31	–	32,5
Базальты	11	18,5	11,1
Дюриты	0,4	–	24,4
Сланцы	44	14,8	44,4
Алюминиевые сланцы	–	2220	–
Известняки	26	14,8–25,9	7,0–7,7
Песчаники	18	11,1–25,9	11,1

В сельском хозяйстве, например, ионизирующие излучения используются для повышения всхожести семян, ускорения развития и повышения урожая растений, лучшей прививаемости черенков, повышения яйценоскости кур, стимуляции оплодотворяемости и выхода мальков в рыбоводстве (Кузин, 1981).

Таблица 45

Радиоактивность строительных материалов

Строительный материал	Радиоактивность, Бк·кг$^{-3}$
Дерево	1,1
Природный гипс	29
Песок и гравий	34
Портландцемент	45
Кирпич	126
Гранит	170
Зольная пыль	341
Глинозем	1367
Фосфогипс	574
Кальцийсиликатный шлак	2140
Отходы урановых обогатительных предприятий	4625

При обследовании жертв атомных бомбардировок Хиросимы и Нагасаки выяснилось, что у людей, подвергшихся облучению на уровне 100 мЗв[9], смертность от лейкемии была меньше, чем у контрольной группы. В Норвегии природный радиоактивный фон обеспечивает среднюю дозу облучения людей за время жизни 365 мЗв, в некоторых местностях – до 1500 мЗв, в Индии и Иране есть районы, где эта доза возрастает до 2000 и 3000 мЗв, соответственно (Кондратьев, 1999). В России пороговым уровнем считается 70 мЗв (до 1991 г. был принят уровень 50 мЗв).

Многие курорты (например, в горах Швейцарии, Кавказа, Памира, Колорадо), наряду с благоприятными климатическими факторами, как правило, включают и фактор повышенного природного радиоактивного фона. Всемирно известные курорты Браубах, Висбаден, Баден-Баден (Германия), Бадгастайн (Австрия), Масутами-Спрингс (Япония), Цхалтубо, Пятигорск, Белокуриха и многие другие возникли вокруг источников с повышенным содержанием радона.

Радон

Наибольшая доля природного радиоактивного фона (около 50 %) образуется радоном, являющимся естественным продуктом распада

[9] 1 мЗв эквивалентен разрушению одной молекулы ДНК в одной клетке тела человека. Природно-обусловленное разрушение ДНК имеет скорость порядка 70 млн.·год$^{-1}$.

^{238}U и ^{232}Th. Вклад в радиоактивный фон радона-222 из уранового ряда в 20 раз больше, чем вклад радона-220 из ториевого ряда. Некоторые местности достаточно богаты естественным ураном. Например, в Девоне и Корнуэлле местные граниты содержат до 2000 г·т$^{-1}$ урана.

Уран распадается достаточно сложным путем (см. табл. 46, 47) и на одном из этапов образует радон.

Таблица 46

Серия распада ^{238}U до ^{222}Rn

Изотоп	Выделяющиеся частицы	Период полураспада
$^{238}_{92}U$	α	$4{,}5 \cdot 10^9$ лет
$^{234}_{90}Th$	β	24,101 дня
$^{234}_{91}Pa$	β	1,175 мин
$^{234}_{92}U$	α	$2{,}475 \cdot 10^5$ лет
$^{230}_{90}Th$	α	$8 \cdot 10^4$ лет
$^{226}_{88}Ra$	α	1622 года
$^{222}_{86}Rn$	α	3,825 дня

Таблица 47

Серия распада ^{222}Rn до ^{206}Pb

Изотоп	Выделяющиеся частицы	Период полураспада
$^{222}_{86}Rn$	α	3,825 дня
$^{218}_{84}Po$	α	3,05 мин
$^{214}_{82}Pb$	β	26,8 мин
$^{214}_{83}Bi$	β (99,96 %) α (0,04 %)	19,72 мин
$^{214}_{84}Po$	α	163,7 μс
$^{210}_{81}Tl$	α	1,32 мин
$^{210}_{82}Pb$	β	22,5 года
$^{210}_{83}Bi$	β	4,989 дня
$^{210}_{84}Po$	α	138,374 дня
$^{206}_{82}Pb$	–	–

Поскольку радон – газ с достаточно большим периодом полураспада, он диффундирует из пород и может проникать в расположенные рядом постройки. Скорость выделения радона из грунта колеблется от 3 до 50 мБк м$^{-2}$·с$^{-1}$, для разных регионов она приведена в табл. 48. Радон – бесцветный газ без запаха, в 8 раз тяжелее воздуха, скапливающийся над поверхностью грунта. Его концентрации в приземном слое приведены в табл. 49.

Сам радон распадается с образованием α-частиц. Как известно, α-частицы сами по себе не опасны, но продукты распада радона – радиоактивные твердые частички (см. табл. 47).

Если атом радона распадется в легких, то человек получит внутренний действующий источник радиации. С течением времени человек рискует заболеть раком легких. При анализе сравнительной канцерогенной опасности 12 главных загрязнителей в Японии радон оказался на первом месте (на последнем оказался ДДТ) (Gamo, 2003).

Таблица 48

Скорость эксгаляции радона

Географический район	мБк $м^{-2} \cdot с^{-1}$
Франция	15
Австрия	8,6–20,9
СССР	3,8–19
США	18–53
Филиппины	11
Ирландия	27
ФРГ	17
Япония	3,4–8,8

Таблица 49

Концентрация радона в приземном слое

Географический район	Бк·$м^{-3}$
Франция	9,3
Австрия	7,0
СССР	2,2–6,3
США	0,1–9,6
Финляндия	2,3–3,8
Индия	3,7
Польша	3,3
Великобритания	3,3
ФРГ	2,6
Япония	2,1
Острова Тихого океана	0,02–0,2
Индийский океан	0,07
Южная часть Тихого океана	0,07

Благодаря распаду радона серьезную опасность может представлять и домашняя пыль. Продукты распада осаждаются в домашней пыли и делают ее источником радиации. Концентрации радона в жилых помещениях для разных стран приведены в табл. 50.

Таблица 50

Концентрации радона в жилых помещениях

Страна	Концентрация Rn, Бк·$м^{-3}$
Швеция	37–780
Финляндия	7,4–770
США	3,7–520
Австрия	1,9–276
Норвегия	7,4–250
Канада	22–240
Великобритания	0,7–91
Польша	1,2–52
ФРГ	2,6–25

С 1990 г. в Британии принята рекомендуемая концентрация радона в жилых помещениях в 200 Бк·$м^{-3}$. Уровень в 200 Бк·$м^{-3}$ или выше зафиксирован в 0,4 % домов Англии. Если учесть, что средняя емкость легких взрослого человека около 5 $дм^3$, то при 200 Бк·$м^{-3}$ в легких

(1/200 м^3) происходит один распад в секунду. Основные источники радоновой радиации в жилом доме даны в табл. 51. Наибольшие концентрации радона наблюдаются в ванных комнатах (табл. 52) и даже установлена зависимость между временем пользования душем и содержанием радона в воздухе ванной комнаты (табл. 53).

Таблица 51

Источники радиации по радону в типичном жилом доме

Помещение	кБк·сут$^{-1}$
Природный газ	3
Вода	4
Наружный воздух	10
Здание и грунт под ним	60

Таблица 52

Средние значения концентраций радона в разных помещениях для средних широт северного полушария

Помещение	кБк·м$^{-3}$
Ванная комната	8,5
Кухня	3,0
Жилая комната	0,2

Таблица 53

Средняя удельная радиоактивность воздуха, обусловленная радоном, при пользовании душем

Время, прошедшее с момента включения душа, мин	Концентрация радионуклидов, Бк·м$^{-3}$
0	146
2	850
4	1040
6	1890
8	2070
10	2740
18	3520
22	5550

Вместе с тем имеются интересные данные о наличии отрицательной корреляции между уровнем концентрации радона (в определенном диапазоне концентраций) в жилищах и числом заболеваний раком легких (Кондратьев, 1999).

***

Мы можем прекратить испытания ядерного оружия, бороться с утечками радиации в процессе производства энергии на АЭС, мы можем принять меры по предотвращению аварий на них (самые известные – Уиндскейл, Англия, 1957 г., Три-Майл-Айленд, США, 1979 г., Чернобыль, СССР, 1986 г.). Основной проблемой в радиационном загрязнении окружающей среды остается наше объективное бессилие сделать что-либо с радиоактивными отходами АЭС. Пока мы можем только хранить их до снижения их активности, а потом рассеивать в Мировом океане.

ЗАГРЯЗНЕНИЕ АТМОСФЕРЫ

Состав атмосферы

Нормальный состав современного воздуха приведен в табл. 54. Кроме главных газов – азота, кислорода, аргона, в воздухе присутствуют и различные следовые газы, время жизни которых приведено в табл. 55.

Таблица 54

Состав незагрязненного воздуха

Газ	Концентрация, %
Азот	78,084
Кислород	20,946
Аргон	0,934
Вода	0,5–4
Углекислый газ	0,036
Неон	0,001818
Гелий	0,000524
Метан	0,00017
Криптон	0,000114
Водород	0,00005
Ксенон	0,0000087

Таблица 55

Время пребывания следовых газов в атмосфере (Андруз, 1999)

	Время пребывания	Концентрация, 10^{-7} %
Диоксид углерода	4 года	360 000
Метан	3,6 года	1600
Азотистый ангидрид	20–30 лет	300
Оксид углерода	0,1 года	100
Муравьиная кислота	10 дней	1
Аммиак	2 дня	1
Метилхлорид	30 дней	0,7
Серооксид углерода	1 год	0,5
Диоксид азота	4 дня	0,3
Диоксид серы	3–7 дней	0,01–0,1
Оксид азота	4 дня	0,1
Сероводород	1 день	0,05
Сероуглерод	40 дней	0,02
Метилиодид	5 дней	0,002
Хлороводород	4 дня	0,001
Диметилсульфид	1 день	0,0001

Реакционная способность следовых веществ в атмосфере

Наиболее реакционноспособны в атмосфере радикалы гидроксила, образующиеся при фотодиссоциации молекул воды

$$H_2O + h\nu \rightarrow \cdot OH + H,$$

или при фоторазложении озона

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + \cdot O,$$

$$O\cdot + H_2O \rightarrow 2\cdot OH.$$

Реакция между ним и диоксидом азота приводит к образованию важной составляющей кислотных дождей

$NO_2 + \cdot OH \rightarrow HNO_3$.

Газы, имеющие низкие скорости реакций с ·OH, накапливаются в тропосфере и проникают в стратосферу, где преобладают химические процессы с участием атомарного кислорода.

Обзор загрязнения атмосферы

Первичное загрязнение

Обычный процесс сгорания топлива описывается как

$$4\ CH + 5\ O_2 \rightarrow 4\ \mathbf{CO_2} + 2\ H_2O.$$

При недостатке кислорода

$$4\ CH + 3\ O_2 \rightarrow 4\ \mathbf{CO} + 2\ H_2O,$$

или

$$4\ CH + O_2 \rightarrow 4\ \mathbf{C} + 2\ H_2O.$$

Могут образовываться и полициклические углеводороды (напр., бенз(а)пирен).

Окись углерода (CO) в свежем незагрязненном воздухе присутствует в концентрациях 0,05–0,1 млн.$^{-1}$ Суммарное антропогенное поступление ее оценивается в 30 % от общего содержания. Специфическое действие на человека и животных CO оказывает, связываясь с гемоглобином. В отсутствие CO гемоглобин связывается с O_2 с образованием оксигемоглобина, транспортирующего кислород с кровотоком внутри организма. Способность CO связываться с гемоглобином в 210 раз превышает таковую O_2. Образовавшийся карбоксигемоглобин не способен переносить кислород. В норме у некурящих людей доля карбоксиге-

моглобина от общего содержания гемоглобина составляет 0,3–0,5 %. При вдыхании CO содержание карбоксигемоглобина растет и обеспеченность организма кислородом снижается (см. табл. 56).

Таблица 56

Содержание карбоксигемоглобина (COHb) в крови людей в разных условиях (Браун, 1983)

Условия	Содержание COHb, %
Некурящие в сельской местности	1,1
Продолжительное нахождение в атмосфере с содержанием CO 10 млн.$^{-1}$	2,0
Некурящие в большом городе	2,0
Продолжительное нахождение в атмосфере с содержанием CO 30 млн.$^{-1}$	5,0
Курящие в сельской местности	5,0
Курящие в большом городе	5,8

Кроме того, в ископаемом топливе содержатся примеси, наиболее распространенная из них – сера (табл. 57). В некоторых углях может содержаться до 6 % пирита, который при сжигании образует диоксид серы:

$$4\ FeS_2 + 11\ O_2 \rightarrow 8\ SO_2 + 2\ Fe_2O_3.$$

Промышленные выбросы серы в виде SO_2 составляют 200 Мт·год$^{-1}$, поступление из природных источников – 300 Мт·год$^{-1}$ (Эткинс, 1991). Сажа и SO_2 являются первичными загрязнителями.

Таблица 57

Содержание серы в топливах (Андруз, 1999)

Топливо	S, %
Кокс	1,5–2,5
Дизельное топливо	0,3–0,9
Уголь	0,2–0,7
Горючие масла	0,4–0,5
Бензин	0,1
Керосин	0,1

Вторичное загрязнение

Вторичное загрязнение атмосферы впервые ярко проявилось в Лос-Анджелесе в годы второй мировой войны. Первичные загрязнители атмосферы, образующиеся при сгорании топлива угля и древесины, в наше время уступают первое место по вкладу в загрязнение городского воздуха веществам, выбрасывающимся двигателями внутреннего сгорания. В цилиндрах двигателей при высоких температурах и давлениях образуются окислы азота (NO и NO_2, вместе обозначающиеся как NO_x). Двуокись азота фотохимически активна и вызывает образование фотохимического смога, реакции в котором и производят действующие загрязняющие вещества (вторичные загрязнители).

Реакции в фотохимическом смоге:

$$NO_2 + h\nu \rightarrow O + NO,$$

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M,$$

$$O_3 + NO \rightarrow O_2 + NO_2$$

приводят к образованию озона – главного индикатора фотохимического смога. Как правило, озон не разрушается в ходе последней описанной реакции, а накапливается, поскольку присутствующие в смоге продукты неполного сгорания топлива (в качестве примера взят метан) и радикалы гидроксила направляют реакцию по пути

$$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3O_2,$$

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2,$$

$$CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH,$$

приводящему к дальнейшему росту концентрации двуокиси азота (следовательно, к продолжению фотохимических процессов) и образованию альдегидов, которые в ходе дальнейших реакций могут превращаться в другие раздражающие глаза вещества, например, в пероксиацетилнитрат (ПАН) – $CH_3COO_2NO_2$. И озон, и двуокись азота затрудняют дыхание, озон и альдегиды раздражают слизистые оболочки, вызывают головную боль. Состав фотохимического смога приведен в табл. 58, сравнительная характеристика типичных случаев первичного и вторичного загрязнения воздуха дана в табл. 59.

Таблица 58

Концентрация загрязнителей в фотохимическом смоге (Браун, 1983)

Загрязнитель	Концентрация, млн$^{-1}$	Загрязнитель	Концентрация, млн$^{-1}$
NO_x	0,2	C_2H_4	0,5
NH_3	0,02	высшие олефины[10]	0,25
CO	40	C_2H_2	0,25
O_3	0,5	альдегиды	0,6
CH_4	2	SO_2	0,2

Таблица 59

Сравнение смогов Лос-Анджелеса и Лондона (Андруз, 1999)

Характеристика	Лос-Анджелес	Лондон
Температура воздуха	От 24 до 32 °C	От –1 до 4 °C
Относительная влажность	<70 %	85 %
Скорость ветра	<3 м с–1	Безветрие
Видимость	0,8–16 км	<30 м
Месяцы наиболее частого появления	Август–сентябрь	Декабрь–январь
Основные топлива	Бензин	Уголь и бензин
Основные составляющие	O_3, NO, NO_2, CO, органические вещества	Частички вещества, CO, соединения S
Тип химической реакции	Окислительная	Восстановительная
Время максимального сгущения	Полдень	Раннее утро
Основные воздействия на здоровье	Временное раздражение глаз	Раздражение бронхов
Повреждающиеся материалы	Резина	Железо, бетон

Озон

Образование озона

Возможное разрушение озонового слоя, защищающего жизнь на Земле от губительного воздействия жесткой космической радиации и большей части ультрафиолетовой части спектра солнечного излучения,

[10] Высшие олефины – высокомолекулярные олефины с двойной связью C=C на одном из концов углеводородной цепочки.

стало с 1980-х гг. одной из самых обсуждаемых проблем современности (Gribbin, 1988; Deutscher Bundestag, 1988).

При взаимодействии высокоэнергетических квантов УФ-излучения с молекулярным кислородом происходит фотораспад последнего:

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O.$$

Образовавшийся атомарный кислород реагирует с молекулярным кислородом с образованием озона:

$$O_2 + O \rightarrow O_3.$$

Весь озон, содержащийся в атмосфере, если его сконцентрировать при давлении, равном атмосферному у поверхности, составил бы слой мощностью 3 мм. Поглощение УФ–излучения при синтезе и разложении озона очень велико. Так, излучение с длиной волны 250 нм ослабевает, проходя через озоновый слой в 10^{30} раз.

Разрушение озона

Озон разрушается в фотохимическом процессе

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O,$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

вместе с дополнительной реакцией

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M.$$

M забирает избыточную энергию в процессе реакции. Этим M может быть молекула O_2 или N_2. На самом деле в реакциях принимают участие водород, азот и хлорсодержащие формы:

$$\cdot OH + O_3 \rightarrow O_2 + HO_2, \quad N_2O + O \rightarrow 2\,NO, \quad Cl + O_3 \rightarrow O_2 + ClO,$$

$$HO_2 + O \rightarrow \cdot OH + O_2; \quad NO + O_3 \rightarrow O_2 + NO_2, \quad ClO + O \rightarrow Cl + O_2.$$

$$NO_2 + O \rightarrow ON + O_2;$$

Окись азота попадает в стратосферу из двигателей сверхзвуковой авиации, закись азота проникает из тропосферы, источник хлора – хлорфторуглеводороды (ХФУ), в первую очередь, хлорфторметаны. Можно отметить и то, что в стратосфере присутствует и природный хлор, поступающий в атмосферу из океана. Основная его форма – метилхлорид (CH_3Cl), но природный хлор составляет только ¼ хлора, переносимого через тропопаузу.

Хлорфторуглеводороды и озон

Наиболее распространенными в настоящее время в атмосфере хлорфторуглеводородами (ХФУ) являются Фреон-11 ($CFCl_3$) и Фреон-12 (CF_2Cl_2). Их широкое поступление в атмосферу началось с 1970-х гг. благодаря их использованию для аэрозолей и в качестве охлаждающих веществ.

Под действием УФ-излучения ХФУ фотодиссоциируют с образованием атомарного хлора:

$$CFCl_3 + h\nu \rightarrow CFCl_2 + \cdot Cl,$$

$$CF_2Cl_2 + h\nu \rightarrow CF_2Cl + \cdot Cl.$$

Атомы хлора, как сказано выше, становятся катализаторами разложения озона:

$$O_3 + \cdot Cl \rightarrow O_2 + \cdot ClO,$$

$$ClO\cdot + \cdot O \rightarrow O_2 + \cdot Cl$$

по суммарному уравнению реакции

$$O_3 + \cdot O \rightarrow 2\ O_2.$$

Как правило, реакция протекает с участием еще и «третьих веществ» (см. выше):

$$2\ Cl\cdot + 2\ O_3 \rightarrow 2\ ClO\cdot + 2\ O_2,$$

$$2\ ClO\cdot + M \rightarrow Cl_2O_2 + \cdot M,$$

$$Cl_2O_2 + h\nu \rightarrow ClO_2 + \cdot Cl,$$

$$ClO_2 + \cdot M \rightarrow Cl\cdot + O_2 + M,$$

Т. е. суммарная реакция будет выглядеть как

$$2\ O_3 \rightarrow 3\ O_2.$$

Согласно данным Всемирной Метеорологической Организации скорость снижения общего содержания озона (ОСО) в средних широтах составляет 4–5 % за 10 лет. Главной причиной этого является воздействие антропогенных выбросов соединений хлора и брома.

ПРОБЛЕМА ПОВЫШЕНИЯ КИСЛОТНОСТИ ВОД

Закисление окружающей среды накоплением сильных кислот или веществ, образующих сильные кислоты, оказывает сильнейшее воздействие на химический режим и биоту десятков тысяч озер, рек, водосборных бассейнов в Северной Европе, на северо-востоке Северной Америки, части Восточной Азии и повсюду, хотя и в меньшей степени. Закисление вод определяется снижением нейтрализационной емкости *(acid neutralizing capacity – ANC)*. Закисленные воды претерпевают химические и биологические изменения, меняется видовая структура биоценозов, снижается биоразнообразие и т. п. Высокая концентрация H^+ ведет к высвобождению из почв металлов с последующим их транспортом в озера и болота. Высокая концентрация H^+ в водотоках также ведет к высвобождению металлов, в том числе токсичных, из речных осадков.

Источники и распространение

Главными источниками кислотных осадков являются двуокись серы (SO_2) и окиси азота (NO_x), образующиеся при сжигании угля, нефти, бензина, плавке руд, содержащих серу. В целом поступление SO_2 и NO_x в атмосферу из антропогенных источников в 2–3 раза превышает естественное (например, из вулканов, почв, болот, морских вод) (Galloway, 1995).

SO_2 и NO_x и продукты их окисления, SO_4^{2-} и NO_3^-, в среднем живут в атмосфере 1–3 дня. При средней скорости переноса 400 км·сут$^{-1}$, они могут быть перенесены на расстояние от 400 до 1200 км. Окислы выпадают в виде дождя, содержащего H_2SO_4 и HNO_3, и сухих осадков в форме аэрозолей или в виде газов. Измерение сухих осадков достаточно трудно. Так, при измерении баланса хлоридов в Норвегии оказалось, что в вытекающей реке хлоридов на 37 % больше, чем должно было быть по результатам измерения поступлений из атмосферы. Современные оценки доли сухого поступления – от 20 % от их количества, до превышения объема жидких осадков (Kalff, 2002). Современная кислотность осадков в Северном полушарии, включая Японию и Южную Корею, увеличилась в 10–30 раз, по сравнению с доиндустриальным уровнем.

В целом, SO_2 и NO_x составляют примерно половину кислотных техногенных выбросов. На третьем месте следует поставить хлорид-ионы, образуемые промышленностью, особенно, мусоросжигающими печами.

Антропогенные выбросы окислов серы и азота

Быстрый рост потребления минерального топлива после второй мировой войны привел к значительному росту выбросов SO_2 и NO_x в атмосферу. На востоке Северной Америки и в Европе выбросы серы выросли более чем вдвое с 1900 по 1985 гг. Контроль выбросов сделал возможным существенное снижение (>40 %) выбросов двуокиси серы к 2000 г. в США, Канаде, Западной Европе, Японии.

Антропогенные выбросы NO_x связаны, в первую очередь, с окислением газообразного азота в двигателях внутреннего сгорания, а не с самим топливом. В результате, закисление, вызванное окисями азота, сконцентрировано у мегаполисов. Масштабы этого загрязнения трудно оценить, поскольку оно связано со множеством мелких источников загрязнения. Тем не менее, выбросы окислов азота только на востоке США выросли в 12–20 раз в 1985 г. по сравнению с 1900 г. В отличие от окислов серы, эти выбросы не снизились, а продолжают расти (Kalff, 2002).

Действие кислотных осадков на окружающую среду

Чувствительность водоемов к повышению кислотности

Внутренние водоемы, особенно чувствительные к повышению кислотности, характеризуются высокой прозрачностью, низкой минерализацией (проводимость ниже 50 $\mu S \cdot см^{-1}$), относительно низким содержанием гидрокарбонат-ионов, ANC<50 $мкэкв \cdot л^{-1}$. В Восточной Канаде примерно 350 000 таких озер, из них уже 14 000 закислены (pH < 4,7, ANC < 0 $мкэкв \cdot л^{-1}$). В Швеции примерно 85 000 озер площадью более 1 га, из которых закислены около 20 000 и 90 000 км закисленных водотоков. В Норвегии водоемы и водотоки закислены на площади около 33 000 $км^2$.

При использовании видового состава водорослей в осадках как индикатора кислотности было показано, что большинство озер Адирондэйкских гор (США) в 1900 г. имели pH около 6,0. Сейчас pH снизился на величину от 1,0 (в 10 раз) до 2,0 (в 100 раз) в большинстве озер, при наибольшем росте кислотности между 1920 и 1950 гг. (Cumming et al., 1994).

Чувствительность к закислению определяется (Kalff, 2002):

- способностью почв и пород бассейна нейтрализовать поступающие кислоты;

- морфометрией озера и особенностями бассейна;
- содержанием органических кислот в смывах с бассейна;
- нейтрализующими агентами и процессами в водной системе.

Способность почв и пород водосборного бассейна нейтрализовать поступающие кислоты – определяющий фактор закисления озер в регионах с низким pH осадков. Чем больше доля карбонатных пород в водосборном бассейне, тем выше устойчивость озер к закислению. В богатых карбонатами бассейнах поступающие ионы нейтрализуются, освобождая ионы кальция или магния, углекислота поступает в атмосферу. Наоборот, озера, расположенные в бассейнах, образованных изверженными породами (гранитами, базальтами, гнейсами), очень чувствительны к закислению.

Озера, расположенные в изголовье бассейна, также очень чувствительны, поскольку площадь бассейна мала, слой почвы тонок, практически все осадки напрямую попадают в озеро.

¼ из 1 180 озер, исследованных в чувствительных к закислению частях США, были закислены органическими кислотами, поступающими с водосбора (Baker et al., 1991). В Финляндии большое число озер закислено по той же причине (Finnish lake…, 1991).

В бассейнах, сложенных изверженными породами, HCO_3^- высвобождается в процессах выветривания. Некоторое количество водородионов связывается при растворении гидроксидов и оксидов алюминия, двуокиси кремния. Часть заменяет катионы в частичках почвы. Буферные свойства почв определяются:

- долей силикатов и глинистых веществ, способных к выветриванию;
- долей отрицательно заряженных частиц почвы, связанных с Ca^{2+}, Mg^{2+}, NH_4^+, Al^{3+}, которые могут заменяться на H^+;
- временем контакта воды с почвой, зависящим от толщины и структуры почвенного покрова.

Буферная емкость озер, рек и болот

Нейтрализационная емкость вод (процессы, воздействующие на нее, приведены в табл. 60) определяется, в упрощенной форме, как

$$ANC = [HCO_3^-] + [CO_3^{2-}] + [OH^-] \pm [Al^-] - [H^+] - \Sigma [Al^+],$$

где

$$\Sigma [Al^+] = 3 [Al^{3+}] + 2 [AlOH^{2+}] + [Al (OH)_2^+].$$

Кроме того, обменная

$$ANC = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}] + [Na^{+}] + [K^{+}] + [NH_4^{+}] - [SO_4^{2-}] - [Cl^{-}] - [NO_3^{-}].$$

Действие закисления на водную биоту

Закисление практически не сказывается на обилии гетеротрофных бактерий в планктоне. Не отмечено и изменения минерализационной активности бактерий.

Отмечается замена некоторых макрофитов, например, *Lobelia* и *Isoetes* на мхи рода *Sphagnum*. Наблюдается массовое развитие нитчатых зеленых водорослей. Число видов фитопланктона уменьшается, но ни биомасса фитопланктона, ни продукция не снижаются. Золотистые, другие мелкие жгутиковые и диатомовые вытесняются динофитовыми водорослями. Биомасса зоопланктона меняется мало, но чувствительные виды замещаются устойчивыми к загрязнению. Происходит замена крупных форм мелкими.

Таблица 60

Процессы, воздействующие на ANC, выраженную в молях потребленного CH_2O (Δ ANC, органическая) и на моль восстановленного неорганического субстрата (Δ ANC, неорганическая) (Kalff, 2002)

Процессы	Реакция	Δ ANC, орг.	Δ ANC, неорг.
Выветривание	$CaCO_3+2H^{+}\leftrightarrow Ca^{2+}+CO_2+H_2O$	–	+2
	$CaAl_2Si_2O_8+2H^{+}\leftrightarrow Ca^{2+}+H_2O+Al_2Si_2O_8(OH)_4$	–	+2
	$Al_2O_3+3H_2O+6H^{+}\leftrightarrow 2Al^{3+}+6H_2O$	–	+6
Ионообмен	$2ROH+SO_4^{2-}\leftrightarrow R_2SO_4+2OH^{-}$	–	+2
	$NaR+H^{+}\leftrightarrow HR+Na^{+}$	–	+1
Денитрификация	$2CH_2O+NO_3^{-}+2H^{+}\leftrightarrow 2CO_2+NH_4^{+}+H_2O$	+1	+2
	$5CH_2O+4NO_3^{-}+4H^{+}\leftrightarrow 5CO_2+2N_2+7H_2O$	+0,8	+1
Восстановление марганца	$CH_2O+2MnO_2+4H^{+}\leftrightarrow CO_2+2Mn^{2+}+3H_2O$	+4	+2
Восстановление железа	$CH_2O+4FeO(OH)+8H^{+}\leftrightarrow CO_2+4Fe^{2+}+7H_2O$	+8	+2
Восстановление сульфата	$2CH_2O+SO_4^{2-}+2H^{+}\leftrightarrow CO_2+H_2S+2H_2O$	+1	+2
Нитрификация	$NH_4^{+}+2O_2\leftrightarrow NO_3^{-}+2H^{+}+H_2O$	–1	–2

Окончание табл. 60

Процессы	Реакция	Δ ANC, орг.	Δ ANC, неорг.
Окисление марганца	$2Mn^{2+}+O_2+3H_2O\leftrightarrow 2MnO_2+4H^++H_2O$	–4	–2
Окисление железа	$4Fe^{2+}+O_2+6H_2O\leftrightarrow 4FeO(OH)+8H^+$	–8	–2
Окисление сульфидов	$H_2S+2O_2\leftrightarrow SO_4^{2-}+2H^+$	–1	–2
Окисление пирита	$FeS_2+3¾O_2+3½H_2O\leftrightarrow Fe(OH)_3+2SO_4^{2-}+4H^+$	–1,1	–4

В зообентосе снижается доля гаммарид, моллюсков, тогда как водяные ослики сохраняются, не меняется биомасса хирономид, водяных жуков, клопов. Чувствительны к закислению личинки целого ряда насекомых (ручейников, поденок, верблюдок). Чувствительна к закислению ихтиофауна, особенно форель. При pH < 5,0 рыбы, как правило, отсутствуют (Comparison..., 1991; Experimental acidification…, 1993).

Борьба с закислением

Практикуют снижение кислотности вод добавками известняка. Нужно примерно 5 г·л$^{-1}$ известняка, чтобы поднять pH с 4,5 до 6,5. Между 1976 и 1982 гг. в Швеции примерно 6 500 озер и 6 000 км рек были обработаны известняком. В США ежегодно используется 200 000 т известняка, что обходится в $ 25 млн. Достигаемые результаты временны и сопровождаются серьезным стрессом для экосистем (быстрый подъем pH и осаждение растворенных металлов). Уменьшается прозрачность, соответственно, глубина фотического слоя и продукция бентосных водорослей. Происходит изменение трофической структуры сообщества (Gunn, Mills, 1998). Зоопланктон в обработанном озере восстановился через 10 лет после обработки (pH поднялся с 5,7), но в сильнее закисленном озере не восстановился и через 15 лет (pH был ниже 4,5) (The recovery…, 1996).

Предлагается и удобрение (т. е. эвтрофирование) озер для увеличения поглощения CO_2 и соответственного поднятия pH (Davison et al., 1995).

Перспективы

После того как горнодобывающий комплекс возле Садбери (Канада), бывший крупнейшим в мире точечным источником выбросов двуокиси серы, снизил выбросы на 80 % (до $5 \cdot 10^5$ т·год$^{-1}$), местные озера постепенно восстановились (Keller, Gunn, 1995). Например, в Лебедином озере pH вырос с 4,0 до 5,6, прозрачность воды снизилась, восстановилась популяция форели (Gunn, Mills, 1998). После снижения в Центральной Европе выбросов азота на 30 % и серы на 40 %, произошедших после 1989 г., гидрохимические показатели горного озера в Чехии вернулись в норму (Reversibility of acidification…, 1998).

Анализ трендов для 111 озер в Восточной Канаде не обнаружил изменений для 60, показал продолжающееся закисление для 17 и только для 34 показал изменения в сторону улучшения (Regional precipitation…, 1995). Перспективы восстановления озер в Европе вселяют еще меньший оптимизм (Regional trends…, 1999).

ИЗМЕНЕНИЯ ГЛОБАЛЬНОГО КЛИМАТА

Среднеглобальное повышение ПТВ за последнее столетие, достигшее примерно 0,5 °С, должно было быть обусловлено главным образом факторами, не имеющими отношения к парниковому эффекту.

Кондратьев, 1999. С. 534

Общепринятый взгляд на проблему

Гипотеза об антропогенном изменении климата была выдвинута Сванте Аррениусом еще в 1897 г. и возрождена Каллендером в 1938 г.

Двуокись углерода, метан, закись азота и ХФУ отражают инфракрасное тепловое излучение от поверхности Земли и таким образом способствуют нагреванию атмосферы (табл. 61).

Таблица 61

Вклад парниковых газов в изменение радиационного баланса, % (Андруз, 1999)

Двуокись углерода	55 %
ХФУ	24 %
Метан	15 %
Закись азота	6 %

Вообще говоря, если бы в атмосфере парниковые газы отсутствовали, то температура на поверхности планеты была бы на 33–35 ºС ниже, чем она есть (Fenger, 1993; Bruce, 1997).

Естественно, если повышать концентрацию этих газов в атмосфере, сжигая ископаемое топливо или сводя леса, чем человечество интенсивно занимается с середины XIX в., возникает так называемый парниковый эффект. Сейчас положение о том, что человечество повышает температуру поверхности планеты и ее атмосферы, стало практически общим убеждением и ему уделяется много внимания как в учебниках и лекционных курсах экологии, охраны природы, охраны окружающей среды, так и в средствах массовой информации.

Официально это было признано бесспорным фактом в 1995 г., когда Межправительственная группа экспертов по проблеме изменений климата, МГЭИК (Inter-Governamental Panel on Climate Change, IPCC), созданная ООН в 1988 г., опубликовала отчет (IPCC, 1995), в котором утверждалось, что вся совокупность имеющихся данных определенно указывает на заметное антропогенное воздействие на глобальный климат. Согласно материалам IPCC ежегодный прирост CO_2 в атмосфере составляет 1,4 ± 1,4 ГтС·год$^{-1}$ (см. табл. 62). В отношении к составу атмосферы ежегодный рост концентрации оценивается в 0,5 % год$^{-1}$ для CO_2, 1 % год$^{-1}$ для CH_4 и O_3, а ХФУ в 1980-е – 5 % год$^{-1}$ (Bruce, 1997). По разным оценкам рост среднеглобальной приземной температуры воздуха в будущем составит от 0,1 до 0,3 ºС в десятилетие, и к 2100 г. превышение «нормального» значения температуры будет составлять 2,5 ºС (Fenger, 1993).

Таблица 62

Источники антропогенного CO_2 и его стоки, ГтС·год$^{-1}$

Источники	Стоки		
Сжигание ископаемого топлива	5,5 ± 0,5	Атмосфера	3,2 ± 0,2
Изменения землепользования	1,1 ± 1,1	Океаны	2,0 ± 0,8
Сумма	6,6 ± 1,2	Сумма	5,2 ± 0,8
«Недостающий сток»	1,4 ± 1,4		

Связь между концентрацией ПГ и климатом подтверждается изотопными исследованиями ледяных кернов из Антарктики и Гренландии.

Анализ ледяных кернов

На основе данных анализа ледяных кернов МГЭИК пришла к выводу о том, что значения доиндустриальных концентраций ПГ были ниже современных для CO_2 на 26 %, N_2O – на 19 %, CH_4 – на 215 %.

Детальное исследование методики анализа химического состава воздуха в пузырьках ледовых кернов (ПЛК) (Jaworowski, 1997) вызывает обоснованные сомнения в их результатах. Так, при сравнении результатов анализа кернов со станций «Бэрд» и «Восток» в Антарктиде для ПЛК одного возраста (14 тыс. лет) отмечен спад концентрации CO_2 на 60 млн.$^{-1}$ для керна со станции «Бэрд» и рост концентрации на 60 млн.$^{-1}$ для керна со станции «Восток». При сравнении результатов образцов возрастом 6 тыс. лет со станции «Бэрд» и станции, расположенной в Гренландии, содержание углекислого газа в ПЛК составило 420 млн.$^{-1}$ и 270 млн.$^{-1}$, соответственно. Результаты анализа воздуха ПЛК из Гренландии выявили изменения концентрации углекислоты от 243 до 642 млн.$^{-1}$ за последние 200 лет. Скорее всего, первоначальный изотопный состав снега и льда существенно меняется в процессах метаморфоза снега и льда (перекристаллизации, сублимации и т. п.).

Кроме того, З. Яворовски отметил еще и произвольность селекции данных. Так, по данным, опубликованным до 1985 г., доиндустриальная концентрация CO_2 варьировала от 160 до 700 млн.$^{-1}$, но после 1985 г. высокие значения концентраций исчезли из публикаций.

Подъем температуры

Наиболее видимым проявлением изменений климата является подъем температуры. Согласно МГЭИК средняя глобальная температура поднялась на 0,6 °С по сравнению с доиндустриальным периодом. По прогнозам МГЭИК, продолжение роста выбросов ПГ с современной скоростью, приведет к удвоению их концентрации в атмосфере к 2080 г., что вызовет потепление в среднем на 2,5 °С, а над континентами – на 4 °С. Дальнейший рост концентрации ПГ до содержания в атмосфере в 4 раза выше, чем в доиндустриальную эпоху, закончится катастрофическим потеплением на 10 °С (Retallack, 1999).

Следует помнить, что глобальный климат может изменяться под действием и геологических, и астрономических факторов. Например, спад солнечной активности (на 0,4 %) считают ответственным за похолодания 1400–1510 г. и XVII в. В настоящее время цикл солнечной активности короче на несколько месяцев, чем столетие назад. Большая солнечная активность, соответственно, может быть связана с потеплением планеты.

В периоды ускорений вращения Земли (когда длительность суток уменьшается) увеличивается масса льда в Антарктиде, повышается темп роста температуры в Северном полушарии, учащаются положительные аномалии глобальной облачности. В периоды замедлений мас-

са льда в Антарктиде уменьшается, снижается темп роста среднеглобальной температуры, наблюдаются отрицательные аномалии глобальной облачности. Скорость вращения Земли изменяется как под действием космических факторов (прецессия, нутации), так и процессов внутри земного шара, атмосферной циркуляции.

Наибольшая скорость вращения планеты (длительность суток была на 0,003 с короче эталонной) отмечена в 1870 г. Наименьшая наблюдалась около 1903 г. (сутки были на 0,004 с длиннее эталонных). С 1903 по 1934 гг. вращение ускорялось, с 1930-х по 1972 г. – замедлялось. Ускорение вращения Земли, начавшееся в 1973 г., должно закончиться к 2010 г. и смениться замедлением (Сидоренков, 2004).

Сейчас почти общепринято, что «каждый период глобального похолодания проходил одновременно с падением содержания, как двуокиси углерода, так и метана в атмосфере, а каждый раз, когда планета нагревалась, имел место всплеск концентрации тех же газов» (Gelbspane, 1997, цит. по: (Retallack, 1999. P. 60).

Вместе с тем палеоклиматические данные свидетельствуют о том, что были и такие периоды, когда концентрация углекислоты возрастала в 4–10 раз, а приземная температура воздуха оставалась практически постоянной. Так 440 млн. лет назад концентрация CO_2 на порядок величины превосходила современную, но наблюдалось оледенение (ледники покрывали обширные регионы тогдашнего суперконтинента Гондваны).

Отмечались и противоположные ситуации: существенные изменения температуры происходили при почти неизменной концентрации CO_2. 135 тыс. лет назад произошло сильное понижение температуры почти на 8 °С, но при этом наблюдались лишь небольшие колебания концентрации CO_2.

Для объяснения потепления климата в период плиоцена парниковым эффектом необходимо предположить, что произошло повышение концентрации CO_2 в 4 раза по сравнению с современной, тогда как в действительности она была близка к современной. В середине каменноугольного периода теплый климат был обусловлен не парниковыми газами, а переносом тепла в океане (Кондратьев, 1999).

Подъем уровня Мирового океана

Считается, что рост среднеглобальной приземной температуры воздуха к 2100 г. на 3,5 ± 2,0 ºС (Fenger, 1993) может привести к подъему уровня Мирового океана на 20–165 см. Согласно оценкам МГЭИК за последнее столетие произошел подъем уровня Мирового океана на 18 ±

5 см за счет таяния ледников и термического расширения океанских вод. Если учитывать не среднегодовые температуры, а изменения их по сезонам и принимать во внимание неоднородность распределения материковых льдов по регионам, оценка подъема уровня океана существенно изменится. Так, подъем за счет таяния ледников составляет 2,7 ± 0,9 см за 125 лет (Zuo, Oerlemans, 1997). Вклад термического расширения за 1891–1991 г. – 2,2–5,1 см. Для Антарктиды (90 % площади льдов планеты) и Гренландии (9 %) пока что даже 20%-ный «разбаланс» массы не может быть статистически значимо определен. Для Антарктического ледового щита, например, существуют оценки, указывающие как на потерю, так и на рост его массы (Кондратьев, 1999).

Парниковые газы в атмосфере

Долгое время жизни ПГ в атмосфере (см. табл. 63) говорит о долговременности последствий их выбросов. Так, если даже полностью прекратится выброс фреонов, то и через 100 лет их концентрация будет составлять третью часть современной.

Таблица 63

Наблюдаемые тренды концентрации основных парниковых газов в атмосфере (Кондратьев, 1999)

Концентрации	Газ				
	CO_2	CH_4	Фреон-11	Фреон-12	N_2O
Доиндустриальная	280 млн$^{-1}$	0,79 млн$^{-1}$	0	0	288 млрд$^{-1}$
Современная	354 млн$^{-1}$	1,717 млн$^{-1}$	280 трил$^{-1}$	484 трил$^{-1}$	310 млрд$^{-1}$
Ежегодный рост за 1980–1990 гг.	1,6 млн$^{-1}$ (0,5 %)	0,15 млн$^{-1}$ (0,9 %)	10 трил$^{-1}$ (4 %)	17 трил$^{-1}$ (4 %)	8 млрд$^{-1}$ (0,25 %)
Время жизни ПГ, лет	50–200	10	65	130	150

По современным прогнозам к 2010 г. ежегодные выбросы CO_2 в мире увеличатся на 10 млрд. т, т. е. составят примерно 150 % суммарных выбросов в 1991 г., поэтому концентрация CO_2 в атмосфере не стабилизируется, а возрастет.

На рост концентрации CO_2 значительное влияние оказывает вырубка лесов. Так, в Амазонии общая площадь вырубленных лесов до 1991 г. составила $427 \cdot 10^3$ км^2 или 10,7 % от первоначальных $4 \cdot 10^6$ км^2. В период 1978–1988 г. потеря лесов проходила со скоростью $20{,}4 \cdot 10^3$ км^2·год$^{-1}$, замедлившись к 1991 г. до $11{,}1 \cdot 10^3$ км^2·год$^{-1}$. Расчеты пока-

зывают, что вырубка $13{,}8 \cdot 10^3$ км^2·год$^{-1}$ (уровень 1990 г.) эквивалентна выбросу 261 МтС·год$^{-1}$ в виде CO_2 (Fearnside, 1997).

По мнению Каллендера, средняя концентрация CO_2 в атмосфере составляла 274 млн.$^{-1}$ в XIX в. и возросла до 325 млн.$^{-1}$ к 1935 г., т. е. на 18,6 %, обусловив рост среднеглобальной ПТВ за 1880–1935 г. на 0,33 °С. Но по данным наблюдений в XIX в. измеренная концентрация CO_2 колебалась в пределах 250–550 млн.$^{-1}$, а среднее значение составляло 335 млн.$^{-1}$ С 1860 по 1890 гг. отмечен слабый тренд убывания содержания CO_2 при том, что его выбросы за счет сжигания топлива возросли с 91,5 до 485,6 млн. тС.

Интересны результаты анализа соотношения стабильных изотопов ^{12}C и ^{13}C, δ^{13}C. Этот параметр составляет для горных пород и атмосферы -7 ‰, а для ископаемого топлива -26 ‰. Если вслед за МГЭИК считать, что рост концентрации CO_2 за счет сжигания ископаемого топлива составил 21 %, то современное δ^{13}C должно упасть с –7 ‰ до –11 ‰, а реальная величина сейчас составляет –7,807 ‰ (Кондратьев, 1999). Таким образом, нельзя считать рост концентрации CO_2 в атмосфере обусловленным исключительно антропогенными факторами.

По мнению К. Я. Кондратьева, «наблюдаемое увеличение концентрации CO_2 является следствием небольшого изменения природно обусловленного потока CO_2 за счет усиления дегазации более теплого океана и интенсификации процессов окисления на суше и в океане, вызванных природными флуктуациями климата. Наблюдаемые флуктуации CO_2 в атмосфере не согласуются с монотонным трендом возрастания антропогенно обусловленных выбросов в атмосферу за счет сжигания ископаемых топлив» (Кондратьев, 1999. С. 582).

Как считают эксперты, рост температуры приведет к разбалансировке климата и, соответственно, к увеличению частоты и интенсивности природных катастроф. Ожидаются многочисленные штормы, наводнения, засухи, пыльные бури, резкое повышение уровня моря, смывы берегов, смешение морских вод с подземными, падение урожаев, гибель лесов, затопление островов. Кроме того, предсказывается широкое распространение малярии, различных лихорадок, других болезней, привязанных сейчас к тропическому поясу. Все это неминуемо приведет к социальным проблемам – росту числа «экологических беженцев», людей покидающих затапливаемые или опустыниваемые земли. Губительное влияние изменения климата, как полагают многие, уже ощущается. В доказательство этого предположения приводят рост частоты и интенсивности засух, лесных пожаров, наводнений, смерчей, ураганов, тропических штормов, наносящих ущерб экономике и уносящих жизни

людей. Считается (Retallack, 1999), что существует корреляция между потеплением и частотой природных катастроф. В средствах массовой информации приводятся сведения о росте температуры почвы на северо-западе Канады и на Аляске, прогревании тундры в Сибири, вызывающем повышенное выделение метана в атмосферу, перемещении растений, насекомых, птиц, млекопитающих на север, в регионы, прежде слишком холодные для них.

Подобные прогнозы свидетельствуют, главным образом, о серьезной недооценке сложности климатической системы и трудности прогноза климата. Пределы среднегодовой чувствительности климата (приземной температуры воздуха) к удвоению концентрации CO_2 составляют, по современным оценкам, 1,5–4,5 °C (Climate Change…, 1997). Вместе с тем наблюдавшийся за период 1981–91 гг. рост биомассы бореальных лесов порядка 10 % (за счет роста концентрации CO_2) может быть важным фактором биосферной обратной климатической связи. Потепление климата порождает кратковременное усиление выбросов CO_2 в результате интенсификации распада верхних растаявших слоев вечной мерзлоты, но долговременный эффект состоит в росте усвоения CO_2 в результате распада органического компонента почвы, ведущего к повышению содержания минерального азота и, соответственно, – к стимуляции развития растительности и формированию стока углерода из атмосферы.

Выбросы серы и их влияние на климат

Основные антропогенные изменения цикла серы (см. рис. 21):

1. Эоловые эмиссии выросли благодаря изменениям методов и масштабов выпаса, вспашки, мелиорации.
2. Прямые выбросы серы в атмосферу в виде SO_2 за счет сжигания ископаемых топлив.
3. Загрязнение поверхностных вод сточными водами и удобрениями.

В результате перенос серы с континентов в океан увеличился в 2 (по некоторым оценкам – в 6) раз.

Частицы SO_4^{2-} в атмосфере образуются как из антропогенного SO_2, так и из SO_2, возникшего при окислении ДМС[11], продуцируемого морским планктоном. Состав частиц колеблется от чистой H_2SO_4 до $(NH_4)_2SO_4$, их размеры от 10^{-3} до 10 мкм. Прямое влияние аэрозольных частиц на климат состоит в поглощении и рассеянии энергии, сообщае-

[11] ДМС – диметилсульфид ($CH_3–S–CH_3$), окисляющийся в атмосфере до SO_2 свободными радикалами.

мой атмосфере Солнцем. Косвенное влияние заключается в том, что частицы служат источником ядер конденсации облаков, повышая облачность атмосферы. В этой связи интересно то, что морской фитопланктон способен отвечать на увеличение солнечной радиации ростом продукции ДМС, окисляющегося в атмосфере до SO_4^{2-}, который, в свою очередь, вызывает повышение облачности атмосферы и снижение уровня инсоляции.

а

<table>
<tr><td colspan="8">←Перенос (10)–</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Выпадение над океанами (207)↓</td><td colspan="3">Эмиссия (197)↑</td><td rowspan="2">Выпадение над континентами (32)↓</td><td colspan="3">Эмиссия (42) ↑</td></tr>
<tr><td>Сульфатов (144)↑</td><td>Вулканическая (10)↑</td><td>Летучей серы (43)↑</td><td>Эоловая (10)↑</td><td>Вулканическая (10)↑</td><td>Летучей серы (22)↑</td></tr>
<tr><td colspan="4" rowspan="2">ОКЕАН</td><td colspan="4">←(Речной сток, 104)–</td></tr>
<tr><td colspan="4">Водное выветривание (72)↑
СУША</td></tr>
</table>

б

<table>
<tr><td colspan="8">←Перенос, (10+51)–</td></tr>
<tr><td rowspan="2">Выпадение над океанами (207+51) ↓</td><td colspan="3">Эмиссия (197)↑</td><td rowspan="2">Выпадение над континентами (32+52) ↓</td><td colspan="3">Эмиссия (42+93)↑</td></tr>
<tr><td>Сульфатов (144)↑</td><td>Вулканическая (10)↑</td><td>Летучей серы (43)↑</td><td>Эоловая (10+10) ↑</td><td>Вулканическая (10)↑</td><td>Летучей серы (22)↑</td></tr>
<tr><td colspan="4" rowspan="2">ОКЕАН</td><td colspan="2">←Речной сток, (104+109)–</td><td colspan="2">←Сточные воды (29)
←Удобрения (28)</td></tr>
<tr><td colspan="4">Водное выветривание (72)↑
Потребление из литосферы (+160)↑
СУША</td></tr>
</table>

Рис. 21. Схема природного цикла серы (а) и его антропогенное изменение (б) (в Мт S·год$^{-1}$).

Концентрация атмосферного аэрозоля над городами уменьшает приходящую солнечную радиацию. Прямая солнечная радиация в больших городах уменьшается на 15 %, продолжительность солнечного сияния – на 5–15 %, ультрафиолетовое излучение – на 30 %, иногда полностью исчезая зимой.

Масса атмосферного аэрозоля техногенного происхождения, поступающего сейчас в атмосферу, составляет значительную долю его общего потока. Техногенный аэрозоль увеличивает концентрацию частиц в атмосфере на больших территориях. Это увеличение неизменно ведет к понижению температуры у земной поверхности. «В последние годы ан-

тропогенный аэрозоль уменьшает прямую радиацию при безоблачном небе на величину около 6 %» (Будыко, 1977. С. 276).

Таким образом, если выбросы парниковых газов теоретически должны приводить к росту приземной температуры воздуха, то аэрозольное загрязнение – к снижению.

Естественная эволюция климата

Наибольшее влияние на изменения климата имеют следующие причины (Будыко, 1977):

- Астрономические факторы. Колебания климата с периодичностью в десятки тысяч лет.
- Состав атмосферы. Влияние естественных изменений содержания углекислоты существенно для интервалов времени более ста тысяч лет.
- Рельеф земной поверхности. Сказывается на изменениях климата на больших пространствах за периоды не меньше сотен тысяч – миллионов лет.
- Солнечная постоянная. Порядок времени – сотни миллионов, миллиарды лет.

Другие факторы, действие которых сказывается за меньшие промежутки времени:

- солнечная активность,
- скорость вращения Земли,
- вулканическая активность,
- автоколебательные процессы в системе «атмосфера–гидросфера–криосфера».

Надо отметить, что климат был достаточно изменчив и нестабилен и в прошлом. Так, в эймском межледниковом периоде отмечено 20 резких переходов от теплого климата к режиму оледенения и обратно. Около 115 тыс. лет назад произошел такой переход к оледенению за 15 лет с последующим возвратом к теплому состоянию за 70 лет (Кондратьев, 1999. С. 546).

За последние 200 тыс. лет неустойчивости климата возникали неоднократно (две эпохи оледенения и эймсовское межледниковье). Парадоксальной представляется как раз современная (последние 8–10 тыс. лет) относительная устойчивость климата. Так считают многие авторитеты в этой области, например, академик К. Я. Кондратьев, который пишет: «Наиболее естественным следует считать не постепенное потепление, но достаточно резкие изменения климата» (Кондратьев, 1999. С. 547).

Академик М. И. Будыко считает, что благодаря изменению положения поверхности Земли по отношению к Солнцу через 10–15 тыс. лет в области «критических широт» северного полушария произойдет снижение солнечной радиации на 2/3 снижения во время вюрмского оледенения. Это вполне способно привести к наступлению новой ледниковой эпохи. Затем уменьшения радиации будут повторяться через 50 и 90 тыс. лет, амплитуда их будет возрастать (Будыко, 1977).

Изменения климата в прошлом

Только в течение последнего миллиона лет на Земле имело место 6–7 ледниковых периодов. Последний начался 110–120 тыс. лет назад и завершился около 15–20 тыс. лет назад с вюрмским оледенением.

12 тыс. лет назад имело место значительное потепление, сменившееся похолоданием. Примерно 10,7–12 тыс. лет назад отмечен резкий спад температуры на 7 °С в течение около 50 лет. Летняя температура воздуха в Европе при этом менялась на несколько градусов. Затем потепление возобновилось, и последние оледенения в Европе и Северной Америке исчезли.

Последние 8–10 тыс. лет климат демонстрировал удивительную устойчивость. Между 5 и 6 тысячелетиями до Р.Х. в умеренных широтах северного полушария температура воздуха была выше современной на 1–3 °С. Затем эпоха сильного потепления имела место с 4000 г. до 3300 г. до Р. Х. Похолодания отмечены около 4100, 3000 и 1600 г. до Р. Х., и в 500–850 г., 1100–1350 г., особенно в 1580–1750 г. В последний период имел место спад температуры в пределах 0,25–0,5 °С по сравнению с долговременным средним значением температуры за период с 500 г. по настоящее время. Периоды 900–1100 и 1360–1560 г. характеризовались потеплением до 0,3 °С. (Pearce, 1996). С середины XVIII в. климат сравнительно мало отличался от современного.

Для Сибири по кольцам лиственницы с полуострова Ямал с 914 г. наблюдается следующая картина. Рост температуры до 1202–1291 г., затем снижение с минимумом около 1600 г., затем вновь рост до настоящего времени на 1,14 °С. XX век, по этим данным, оказался на 0,13 °С теплее, чем потепление XIII века (Кондратьев, 1999. С. 528).

Новейшие изменения климата

С конца XIX в. инструментально зафиксировано постепенное повышение температуры воздуха на всех широтах северного полушария и во все сезоны. Наибольшее потепление отмечено для зимы высоких широт. Потепление к 30-м гг. XX в. достигло максимума (средняя тем-

пература воздуха в северном полушарии повысилась на 0,6 °С по сравнению с концом XIX в., для южного полушария также отмечен рост температуры воздуха) и сменилось похолоданием до середины 60-х гг. Это похолодание компенсировало примерно половину предшествовавшего повышения температуры. Затем вновь происходило потепление.

Для 1994 г. среднеглобальное среднегодовое потепление составило (по сравнению с периодом 1951–1980 г.) +0,31 ± 0,03 °С. Общий рост приземной температуры воздуха за последние 140 лет составил 0,60 °С.

Над центральной частью Сибири и Северной Канадой в 1961–90 гг. имело место потепление, превосходившее 0,5 °С за 10 лет. Наиболее значительным (>1 °С за 10 лет) потепление было зимой и весной. Одновременно в Гренландии и в северо-западной Атлантике происходило похолодание (Regional trends…, 1996).

Выше мы уже подчеркивали сложность механизмов, регулирующих климат, и отметили, что в настоящее время однозначно связать изменения климата с антропогенной активностью трудно. Тем не менее, есть и бесспорные свидетельства антропогенного воздействия на климат в локальном и региональном масштабах.

Уже сейчас климатические условия в городах изменены по сравнению с окружающими районами за счет:

- снижения альбедо;
- понижения среднего испарения с земной поверхности;
- роста выделения тепла, создаваемого различными видами хозяйственной деятельности;
- увеличения шероховатости земной поверхности;
- загрязнения атмосферы твердыми и газообразными примесями.

Средняя температура воздуха в большом городе часто выше температуры окружающих районов на 1–2 °С, а ночью при небольшом ветре разность температур может достигать 6–8 °С (Будыко, 1977. С. 267).

Основные антропогенные факторы, оказывающие влияние на климат:

- рост производства энергии (нагревание тропосферы);
- увеличение содержания CO_2 и других парниковых газов в атмосфере (увеличение парникового эффекта);
- снижение содержания O_3 в стратосфере (уменьшение парникового эффекта) и увеличение его концентрации в тропосфере (увеличение парникового эффекта).
- увеличение содержания аэрозолей в атмосфере (увеличение альбедо, рост облачности, уменьшение приземной температуры воздуха).

Из этих факторов мы еще не рассматривали только производство энергии, приводящее к нагреву атмосферы и земной поверхности.

Расход только таких видов энергии, которые представляют собой преобразованную энергию солнечной радиации, ежегодно поглощаемой Землей, не меняет теплового баланса Земли. К ним относятся: гидроэнергия, ветровая, волновая, солнечная, и энергия, заключенная в древесине, продуктах сельскохозяйственного производства и биомассе. Энергия ископаемого топлива и атомная энергия являются новым источником тепла, независимым от преобразований современного притока солнечной энергии.

Для Земли в целом в результате хозяйственной деятельности человека этот избыточный приток составляет 4200 кДж·м$^{-2}$·год$^{-1}$. Для развитых промышленных районов – на два порядка больше, достигая 400 000–800 000 кДж·м$^{-2}$·год$^{-1}$, для больших городов – еще на один–два порядка выше. Не позже, чем через 100–200 лет (при нынешних темпах увеличения производства энергии на 4–10 % год$^{-1}$) количество техногенного тепла будет сопоставимо с величиной радиационного баланса всей поверхности планеты.

***

Мы можем заключить, что в настоящее время антропогенная активность действительно приводит к изменению климата в локальных и региональных масштабах.

Атмосфера, океан, суша, криосфера, биосфера, астрономические и геологические процессы воздействуют на климат. Главные закономерности динамики климата формируются под влиянием конвекции, образования облаков, циркуляций Океана и его взаимодействия с атмосферой и криосферой, гидрологических процессов на суше и их взаимодействий с растительностью, биогеохимии парниковых газов, химических реакций в верхних слоях атмосферы.

Несмотря на широкое признание в научном мире и озабоченность общественности антропогенной обусловленностью изменений климата, связанных с ростом концентрации парниковых газов, это еще не означает верности этой концепции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основная литература

Акимова, Т. А. Экология: Человек – Экономика – Биота – Среда : учебник для вузов / Т. А. Акимова, В. В. Хаскин. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : ЮНИТИ-ДАНА, 2000. – 566 с.

Андруз, Дж. Введение в химию окружающей среды / Дж. Андруз, П. Бримблекумб, Т. Джикелз, П. Лисс ; пер. с англ. А. Г. Заварзиной ; под ред. Г. А. Заварзина. – М. : Мир, 1999. – 271 с.

Вернадский, В. И. Биосфера и ноосфера / В. И. Вернадский. – М. : Айрис-пресс, 2004. – 576 с.

Вернадский, В. И. Химическое строение биосферы Земли и её окружения / В. И. Вернадский. – 2–е изд. – М. : Наука, 1987. – 340 с.

Задачи и вопросы по химии окружающей среды / Н. П. Тарасова, В. А. Кузнецов и др. – М. : Мир, 2002. – 368 с.

Израэль, Ю. А. Антропогенная экология океана / Ю. А. Израэль, А. В. Цыбань. – Л. : Гидрометеоиздат, 1989. – 528 с.

Кондратьев, К. Я. Экодинамика и геополитика. Т. 1. Глобальные проблемы / К. Я. Кондратьев, В. К. Донченко. – СПб, 1999. – 1032 с.

Одум, Ю. Экология : в 2 т. / Ю. Одум ; пер. с англ. Ю. М. Фролова ; под ред. В. Е. Соколова. – М. : Мир, 1986. – Т. 1. – 328 с.

Рамад, Ф. Основы прикладной экологии: Воздействие человека на биосферу / Ф. Рамад ; пер. с фр. Ю И. Ляхина, А. Г. Попова, А. И. Смирнова ; под ред. Л. Т. Матвеева. – Л. : Гидрометеоиздат, 1981. – 544 с.

Реймерс, Н. Ф. Природопользование : словарь-справочник / Н. Ф. Реймерс. – М. : Мысль, 1990. – 637 с.

Сытник, К. М. Биосфера. Экология. Охрана природы : справочное пособие / К. М. Сытник, А. В. Брайон, А. В. Гордецкий ; под ред. К. М. Сытника. – Киев : Наукова думка, 1987. – 524 с.

Фюлленберг, Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фюлленберг ; пер. с нем. А. В. Очкина ; под ред. К. Б. Заборенко. – М. : Мир, 1997. – 232 с.

Дополнительная литература

Аксенов, С. И. Вода и ее роль в регуляции биологических процессов / С. И. Аксенов. – М. : Наука, 1990. – 117 с.

Багов, М. С. Концепции естествознания и основы экологии : учебное пособие / М. С. Багов. – Нальчик : Эльбрус, 1997. – 997 с.

Баландин, Р. К. Цивилизация против природы: что происходит с погодой и климатом? / Р. К. Баландин. – М. : Вече, 2004. – 378 с.

Банников, А. Г. Основы экологии и охрана окружающей среды : учебник для вузов / А. Г. Банников, А. А. Вакулин, А. К. Рустамов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Колос, 1999. – 304 с.

Бережной, С. А. Экология : учебное пособие / С. А. Бережной, В. В. Романов, Ю. И. Седов. – 2-е изд., перераб. и доп. – Тверь : ТГТУ, 1998. – 204 с.

Будыко, М. И. Глобальная экология / М. И. Будыко. – М. : Мысль, 1977. – 328 с.

Виноградов, Ю. А. Ионизирующая радиация: обнаружение, контроль, защита / Ю. А. Виноградов. – М. : СОЛОН-Р, 2002. – 224 с.

Гадаскина, И. Д. Яды – вчера и сегодня : очерки по истории ядов / И. Д. Гадаскина, Н. А. Толоконцев ; под ред. В. А. Филова. – Л. : Наука, 1988. – 204 с.

Гарин, В. М. Экология для технических вузов / В. М. Гарин, И. А. Кленова, В. И. Колесников ; под ред. В. И. Колесникова. – Ростов н/Д : Феникс, 2001. – 384 с.

Горелов, А. А. Экология : учебное пособие / А. А. Горелов. – М. : Центр, 1998. – 240 с.

Дедю, И. И. Экологический энциклопедический словарь / И. И. Дедю. – Кишинев : Молд. Сов. Энцикл., 1989. – 408 с.

Заварзин, Г. А. Лекции по природоведческой микробиологии / Г. А. Заварзин. – М. : Наука, 2003. – 348 с.

Зилов, Е. А. Модельные экосистемы и модели экосистем в гидробиологии / Е. А. Зилов, Д. И. Стом. – Иркутск : Изд-во Иркут. ун-та, 1992. – 72 с.

Карташев, А. Г. Введение в экологию : учебное пособие / А. Г. Карташев. – Томск : Водолей, 1998. – 384 с.

Коробкин, В. Т. Экология : учебник для вузов / В. Т. Коробкин, Л. В. Передельский. – Ростов-на-Дону : Феникс, 2000. – 576 с.

Лавров, С. Б. Глобальная география / С. Б. Лавров, Ю. Н. Гладкий. – 3-е изд. – М. : Дрофа, 1999. – 352 с.

Лосев, К. С. Вода / К. С. Лосев. – Л. : Гидрометеоиздат, 1989. – 272 с.

Лукашев, К. И. Техногенез и геохимические изменения в окружающей бреде / К. И. Лукашев, О. В. Лукашев. – Минск : Наука и техника, 1986. – 204 с.

Мазур, И. И. Инженерная экология : общий курс. В 2-х т. Т. 2. Справочное пособие / И. И. Мазур, О. И. Молдаванов, В. Н. Шишов ; под. ред. И. И. Мазура. – М. : Высшая школа, 1996. – 655 с.

Миллер, Т. Жизнь в окружающей среде : в 3 т. / Т. Миллер ; под ред. Г. А. Ягодина ; пер. с англ. Б. А. Алексеева и др. – М. : Издательская группа «Прогресс», «Пангея», 1993. – Т. 1. – 256 с.; Т. 2. – 336 с.

Небел, Б. Наука об окружающей среде : в 2 т. / Б. Небел ; пер. с англ. М. В. Зубкова, Д. А. Петелина, Т. И. Тарасовой, Н. О. Фоминой. – М. : Мир, 1993. – Т. 1. – 424 с. ; Т. 2. – 330 с.

Новиков, Ю. В. Вода и жизнь на Земле / Ю. В. Новиков, М. М. Сайфутдинов. – М. : Наука, 1981. – 184 с.

Окружающая среда : Энциклопедический словарь-справочник : пер. с нем. – М. : Прогресс, 1993. – 640 с.

Оксенгендлер, Г. И. Яды и организм / Г. И. Оксенгендлер. – СПб. : Наука, 1991. – 317 с.

Петров, К. М. Общая экология: взаимодействие общества и природы : учебное пособие для вузов / К. М. Петров. – 2-е изд., стер. – СПб : Химия, 1998. – 352 с.

Реймерс, Н. Ф. Экология: Теории, законы, правила, принципы и гипотезы / Н. Ф. Реймерс. – М. : Россия молодая, 1994. – 367 с.

Синюков, В. В. Вода известная и неизвестная / В. В. Синюков. – М. : Знание, 1987. – 176 с.

Скиннер, Б. Хватит ли человечеству земных ресурсов? / Б. Скиннер ; пер. с англ. Н. Н. Шатанина ; под ред. А. С. Астахова. – М. : Мир, 1989. – 264 с.

Степановских, А. С. Общая экология / А. С. Степановских. – Курган : Зауралье, 1992. – 512 с.

Эйхлер, В. Яды в нашей пище / В. Эйхлер. – 2-е доп. изд. – М. : Мир, 1993. – 237 с.

Ресурсы Интернет

Биоиндикация природных водоемов (телекоммуникационный проект) / ГУ ЯО «Центр телекоммуникаций и информационных систем в образовании», 2002. Адрес в Интернет **http://www-windows-1251.edu.yar.ru/russian/misc/eco_page/bioind/index.html**

Гусева, Т. В., Молчанова, Я. П., Заика, Е. А. и др. Гидрохимические показатели состояния окружающей среды: справочные материалы. – М.: СоЭС, Метод. центр «Эколайн», 2000.

Химия окружающей среды / под ред. В. В. Зеленцова. – **http://www.college.ru/chemistry/course/design/index.htm**

Экологическая оценка : пособие для преподавателей (UNEP Environmental Impact Assessment Training Resource Manual) / Программа ООН по окружающей среде (UNEP) . Пер. РОО «Эколайн» и Центра подготовки и реализации инвестиционных проектов (ЦПРП) Адрес в Интернет **http://cci.glasnet.ru/mc/books/eiamanual/index.html**

Chaplin, M. Water Structure and Behaviour / M. Chaplin. – **http://www.lsbu.ac.uk/water**

Docker, M. Environmental Chemistry / M. Docker. – **http://www.mp-docker.demon.co.uk/home.html**.

Foust, R. Environmental Chemistry: Resources. Links and Bookmarks / R. Foust. – **http://jan.ucc.nau.edu/doetqp/courses/env440/Resources/resources.htm**.

Water Facts // Water and Rivers Commission and the new Department of Environment. – **http://www.wrc.wa.gov.au/public/waterfacts/index.html**.

Для подготовленных студентов

Алекин, О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алекин. – Л. : Гидрометеоиздат, 1970. – 296 с.

Богданов, Ю. А. Происхождение и развитие океана / Ю. А. Богданов, П. А. Каплин, С. Д. Николаев. – М. : Мысль, 1978. – 246 с.

Богдановский, Г. А. Химическая экология : учебное пособие / Г. А. Богдановский. – М. : Изд–во МГУ, 1994. – 237 с.

Браунлоу, А. Х. Геохимия / А. Х. Браунлоу ; пер. с англ. Е. Н. Беляковой, Л. Н. Индолева, И. В. Куликова ; под ред. Д. А. Минеева. – М. : Недра, 1984. – 463 с.

Будыко, М. И. История атмосферы / М. И. Будыко, А. Б. Ронов, А. Л. Яншин. – Л., Гидрометеоиздат, 1985. – 207 с.

Гиренок, Ф. И. Экология. Цивилизация. Ноосфера / Ф. И. Гиренок. – М. : Наука, 1987. – 182 с.

Гирусов, Э. В. Система «общество – природа» / Э. В. Гирусов. – М. : Изд–во МГУ, 1976. – 162 с.

Глазовский, Н. Ф. Взаимодействие природы и общества / Н. Ф. Глазовский // Изв. АН СССР. Сер. геогр. – 1988. – № 1. – С. 38–48.

Голубев, В. С. Модель эволюции геосфер / В. С. Голубев. – М. : Наука, 1990. – 95 с.

Заславский, Е. М. Введение в теорию биокосных систем / Е. М. Заславский. – М. : Ин-т Географии РАН, 1995. – 68 с.

Мировая энергетика и переход к устойчивому развитию / Л. С. Беляев, О. В. Марченко, С. П. Филиппов, С. В. Соломин, Т. Б. Степанова, А. Л. Кокорин ; под ред. В. И. Зоркальцева. – Новосибирск : Наука, 2000. – 269 с.

Никаноров, А. М. Гидрохимия / А. М. Никаноров. – Л. : Гидрометеоиздат, 1989. – 352 с.

Перельман, А. И. Геохимия биосферы / А. И. Перельман. – М. : Наука, 1973. – 167 с.

Посохов, Е. В. Химическая эволюция гидросферы / Е. В. Посохов. – Л. : Гидрометеоиздат, 1981. – 285 с.

Холленд, Х. Химическая эволюция океанов и атмосферы / Х. Холленд. – М. : Мир, 1989. – 552 с.

Allaby M. Basics of Environmental Science / M. Allaby. – 2nd Ed. – London & New York : Routledge, 2000. – 323 p.

Chapman D. Water Quality Assessments. – London : Chapman&Hall, 1992. – 585 p.

Ely E. Red Tide in the Northeast / E. Ely, N. W. Ross. – **http ://seagrant.gso.uri.edu/factsheets/redtide.html**

Frid, C. Ecology of Aquatic Management / C. Frid, M. Dobson. – London : Pearson Education Limited, 2002. – 274 p.

Gore, A. Earth in balance. Ecology and the human spirit. – Boston : L. Houghtan Mifflen Company, 1992. – 407 p.

Hill, I. R. et al. (Ed.) Freshwater Field Tests for Hazard Assessment of Chemicals. – Boca Raton : Lewis Publishers, 1994. – 562 p.

Lalli, C. M. (Ed.) Enclosed Experimental Marine Ecosystems: A Review and Recommendations. – New York : Springer Verlag, 1990. – 218 p.

Lovelock, J. Gaia: A new look at life on the Earth / J. Lovelock. – Oxford : University Press, 1979. – 157 p.

Manahan, S. E. Fundamentals of Environmental Chemistry / S. E. Manahan. – CRC Press, 2000. – 1024 p.

Matsui, S. (Ed.) Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. – Shiga : ILEC, 1991. – 170 p.

Red Tide // Massachusetts Department of Public Health – **http://www.mass.gov/dph/fpp/redtide.htm**

Smith, R. L. Elements of Ecology / R. L. Smith, T. M. Smith. – 4th Ed. – San-Francisco, 2000. – 567 p.

Список цитированных источников

Бернал, Дж. Возникновение жизни / Дж. Бернал ; пер. с англ. И. Б. Бухвалова, Ю. И. Лашкевича, К. А. Любарского ; под ред. А. И. Опарина. – М. : Мир, 1969. – 392 с.

Берчфил, Б. К. Континентальная кора / Б. К. Берчфил // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 60–72.

Бондарев, Л. Г. Микроэлементы – благо и зло / Л. Г. Бондарев. – М. : Знание, 1984. – 144 с.

Брагинский, Л. П. Пресноводный планктон в токсической среде / Л. П. Брагинский, И. М. Величко, Э. П. Щербань. – Киев : Наукова думка, 1987. – 180 с.

Браун, Т. Химия в центре наук / Т. Браун, Г. Ю. Лемей ; пер. с англ. Е. Л. Розенберга. – Т. 1. – М. : Мир, 1983. – 448 с.

Брокер, У. С. Океан / У. С. Брокер // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 76–87.

Войткевич, Г. В. Основы геохимии : учеб. пособие для студентов геол. спец. вузов / Г. В. Войткевич, В. В. Закруткин. – М. : Высш. шк., 1976. – 368 с.

Войткевич, Г. В. Основы теории происхождения Земли / Г. В. Войткевич. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Недра, 1988. – 112 с.

Джинлоз, Р. Земное ядро / Р. Джинлоз // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 16–27.

Добрецов, Н. Л. О ранних стадиях зарождения и эволюции жизни / Н. Л. Добрецов // Информ. вестник ВОГиС. – 2005. – Т. 9, № 1. – С. 43–54.

Заварзин, Г. А. Становление биосферы / Г. А. Заварзин // Вестник РАН. – 2001. – Т. 71, № 11. – С. 988–1001.

Заварзин, Г. А. Эволюция геосферно-биосферной системы / Г. А. Заварзин // Природа. – 2003. – № 1. – С. 27–35.

Зилов, Е. А. Модельный эксперимент в водной токсикоэкологии / Е. А. Зилов, Д. И. Стом // Гидробиол. журн. – 1990. – Т. 26. – № 1. – С. 68–73.

Ингерсол, Э. П. Атмосфера Земли / Э. Ингерсол // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 88–100.

Клауд, П. Биосфера / П. Клауд // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 102–113.

Крик, Ф. Жизнь как она есть. Ее зарождение и сущность / Ф. Крик ; пер. с англ. Е. В. Богатыревой. – М. : Институт компьютерных исследований, 2002. – 158 с.

Кузин, А. М. Прикладная радиобиология (теоретические и технические основы) / А. М. Кузин, Д. А. Каушанский. – М. : Энергоиздат, 1981. – 224 с.

Кузин, А. М. Природный радиоактивный фон и его значение для биосферы Земли / А. М. Кузин. – М. : Наука, 1991. – 117 с.

Лем, С. Сумма технологии / С. Лем ; пер. с польского ; под ред. С. Переслегина и Н. Ютанова. – М. : ООО «Издательство АСТ», 2002. – 668 с.

Мак-Кензи, Д. П. Мантия Земли / Д. П. Мак-Кензи // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 29–42.

Маргелис, Л. Роль симбиоза в эволюции клетки / Л. Маргелис ; пер. с англ. В. Б. Касинова, Е. В. Кунина ; под ред. Б. М. Медникова. – М. : Мир, 1983. – 352 с.

Мышьяк / пер. с англ. Ю. Б. Шафирова. – Женева: Всемирная организация здравоохранения, 1985. – 185 с.

Небел, Б. Наука об окружающей среде : в 2 т. / Б. Небел ; пер. с англ. М. В. Зубкова, Д. А. Петелина, Т. И. Тарасовой, Н. О. Фоминой. – М. : Мир, 1993. – Т. 2. – 330 с.

Озима, М. Глобальная эволюция Земли / М. Озима ; пер. с англ. А. В. Шолпо ; под ред. А. А. Маракушева. – М. : Мир, 1990. – 165 с.

Опарин, А. И. Жизнь. Ее происхождение и развитие / А. И. Опарин. – М. : Изд-во АН СССР, 1960. – 192 с.

Сивер, Р. Динамичная Земля / Р. Сивер // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 4–14.

Сидоренков, Н. С. Природа нестабильностей вращения Земли / Н. С. Сидоренков // Природа. – 2004. – № 8. – С. 8–18.

Фокс, С. Молекулярная эволюция и возникновение жизни / С. Фокс, К. Дозе ; пер. с англ. Т. И. Торховской ; под ред. А. И. Опарина. – М. : Мир, 1975. – 376 с.

Франшто, Ж. Океаническая кора / Ж. Франшто // В мире науки. – 1983. – № 11. – С. 44–59.

Хендерсон-Селлерс, Б. Умирающие озера. Причины и контроль антропогенного эвтрофирования / Б. Хендерсон-Селлерс, Х. Р. Маркленд ; пер. с англ. А. В. Леонова, А. К. Морозова, П. Т. Хайми, С. Ф. Руднева ; под ред. К. Я. Кондратьева, Н. Н. Филатова. – Л. : Гидрометеоиздат, 1990. – 280 с.

Эрхард, Ж. П. Планктон. Состав, экология, загрязнение / Ж. П. Эрхард, Ж. Сежен ; пер. с фр. Н. В. Вышкварцевой, А. Г. Попова ; под ред. Г. Н. Бужинской. – Л. : Гидрометеоиздат, 1984. – 256 с.

Эткинс, Л. Молекулы / Л. Эткинс ; пер. с англ. А. А. Кирюшкина. – М. : Мир, 1991. – 216 с.

Allan, R. J. Organic pesticides in aquatic environments with emphasis on sources and fate in the Great Lakes / R. J. Allan // Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. – Otsu, 1991. – P. 87–112.

Aquatic effects of acidic deposition in Canada : Present and predicted future situation / D. S. Jeffries, S. E. Doka, M. L. Mallory et al. // J. Water Sci. (Special). – 1998. – P. 129–143.

Baker, L. A. Acidic lakes and streams in the United States: the role of acidic deposition / L. A. Baker, A. T. Herlihy, P. R. Kauffmann, J. M. Eilers // Science. – 1991. – Vol. 252. – P. 1151–1154.

Bruce, J. P. Impact of climate change on lakes and reservoirs / J. P. Bruce // Guidelines of Lake Management. – 1997. – V. 8. – P. 1–22.

Climate Change. Research and Policy: Updates. Part I: Scientific Background. – Seville: EC Joint Centre, 1997. – 36 p.

Comparison between experimentally and atmospherically–acidified lakes during stress and recovery / D. W. Schindler, T. M. Frost, K. H. Mills et al. // Proc. Roy. Soc. Edinburgh. – 1991. – Vol. 97B. – P. 193–226.

Cook, E. The flow of energy in an industrial society / E. Cook // Scientific American. – 1971. – Vol. 224, № 3. – P. 134–144.

Cumming, B. F. When did acid–sensitive Adirondack lakes (New York, USA) begin to acidify and are they still acidifying? / B. F. Cumming, K. A. Davey, J. P. Smol, H. J. B. Birks // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1994. – Vol. 51. – P. 1550–1568.

Davison, W. Controlled reversal of lake acidification by treatment with phosphate fertilizers / W. Davison, D. G. George, N. J. A. Edwards // Nature. – 1995. – Vol. 377. – P. 504–507.

Deutscher Bundestag: Schutz der Erdatmosphäre. – Bonn : Deutscher Bundestag, 1988. – 583 p.

Dorst, J. Avant que nature meure / J. Dorst. – Paris : Delachaux et Niestle ed., 1965. – 424 p.

Experimental acidification of Little Rock lake, Wisconsin: Chemical and biological changes over the pH range 6.1 to 4.7 / P. L. Brezonik, J. G. Eaton, T. M. Frost et al. // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1993. – Vol. 50. – P. 1101–1121.

Fearnside, P. M. Greenhouse gases from deforestation in Brazilian Amazonia: Net committed emissions / P. M. Fearnside // Climatic Change. – 1997. – Vol. 35, № 3. – P. 321–360.

Finnish lake survey: present status of acidification / J. Kämäri, M. Forsius, P. Kortelainen et al. // Ambio. – 1991. – Vol. 27. – P. 23–27.

Galloway, J. N. Acid deposition: perspectives in time and space / J. N. Galloway // Water, Air and Soil. – 1995. – Vol. 85. – P. 15–24.

Gamo, M. Ranking the risks of 12 major environmental pollutants that occur in Japan / M. Gamo, T. Oka, J. Nakanishi // Chemosphere. – 2003. – Vol. 53. – P. 277–284.

Gamov, G. Expanding universe and the origin of elements / G. Gamov // Phys. Rev. – 1946. – Vol. 70. – P. 572–573.

Goldberg, E. The chemical invasion of the oceans by man / E. Goldberg // Global Effects of Environmental Pollution. – Reidel, 1970. – P. 178–185.

Goldwater, L. J. Mercury in the environment / L. J. Goldwater. – Sci. Am. – 1971. – Vol. 224, № 5. – P. 15–21.

Gribbin, J. The hole in the sky / J. Gribbin. – Toronto : Bantam, 1988. – 192 p.

Gunn, J. M. The potential for restoration of acid damaged lake Trout Lakes / J. M. Gunn, K. H. Mills // Restoration Ecology. – 1998. – Vol. 6. – P. 390–397.

Hashimoto, M. (Ed.) Socio-Economic Aspects of Lake Reservoir Management. – Shiga : ILEC, 1991. – 229 p.

Hoekstra, P. F. Profile of persistent chlorinated contaminants, including selected chiral compounds, in wolverine (Gulo gulo) livers from the Canadian Arctic / P. F. Hoekstra, B. M. Braune, C. S. Wong, M. Williamson, B. Elkin, D. C. G. Muir // Chemosphere. – 2003. – Vol. 53. – P. 551–560.

Horowitz, N. H. Current theories on the origin of life / N. H. Horowitz, S. L. Miller // Forschr. Chem. Org. – 1962. – Vol. 20. – P. 423–459.

Hubbert, M. K. The energy resources of the earth / M. K. Hubbert // Scientific American. – 1971. – Vol. 224, № 3. – P. 61–70.

Imhoff, R. R. Toxic substances management principles derived from experience with water quality management in the Ruhr river basin / R. R. Imhoff, P. Koppe, E. A. Nusch. // Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. – Otsu : ILEC, 1991. – P. 127–159.

IPCC 1994: Climate Change 1994: Radiative forcing of climate change and an evaluation of the IPCC IS92 emission scenarios / J. H. Houghton et al. (Eds.). – Cambridge : University Press, 1995. – 339 p.

Jackson, J. Heavy metals and other inorganic toxic substances / J. Jackson // Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. – Otsu : ILEC, 1991. – P. 65–80.

Jaworowski, Z. Ice core data show do carbon dioxide increase / Z. Jaworowski // 21st Century Science and Technology. – 1997. – Vol. 10, № 1. – P. 42–52.

Jeensu, O. I. Fossil fuels as a source of mercury pollution / O. I. Jeensu. – Science. – 1971. – P. 1027–1028.

Jørgensen, S. E. (Ed.) Management of Lake Acidification. – Shiga : ILEC, 1993. – 195 p.

Jørgensen, S. E. Integration of Ecosystem Theories: A Pattern / S. E. Jørgensen. – Dordrecht/Boston/London : Kluwer Academic Publishers, 1997. – 400 p.

Jørgensen, S. E. Ecotoxicological research – historical development and perspectives / S. E. Jørgensen // Ecotoxicology. – John Wiley & Sons, 1998. – P. 3–15.

Kalff, J. Limnology: Inland Water Ecosystems / J. Kalff. – New Jersey : Prentice Hall, 2002. – 593 p.

Keller, W. Lake water quality improvements and recovering aquatic communities / W. Keller, J. M. Gunn // Restoration and Recovery of an Industrial Region: Progress in Restoring the Smelter–damaged Landscape near Sudbury, Canada. – New York : Springer–Verlag, 1995. – P. 80–87.

Maruyama, W. Simulation of dioxin accumulation in human tissues and analysis of reproductive risk / W. Maruyama, K. Yoshida, T. Tanaka, J. Nakanishi // Chemosphere. – 2003. – Vol. 53 – P. 301–313.

Masunaga, S. Source and behavior analyses of dioxins based on congener-specific information and their application to Tokyo Bay basin / S. Masunaga, Y. Yao, I. Ogura, T. Sakurai, J. Nakanishi // Chemosphere. – 2003. – Vol. 53. – P. 315–324.

Matsui, S. Introduction / S. Matsui // Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. – Otsu : ILEC, 1991. – P. 1–6.

Matsui, S. Movement of toxic substances through bioaccumulation / S. Matsui // Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. – Otsu : ILEC, 1991. – P. 27–41.

Miller, S. L. A production of amino acids under possible primitive earth conditions / S. L. Miller // Science. – 1953. – Vol. 117. – P. 528–529.

Murata, M. Estimation of effects of dioxins and dioxin-like PCBs on wildlife population—a case study on common cormorant / M. Murata, N. Iseki, S. Masunaga, J. Nakanishi // Chemosphere.– 2003. – Vol. 53. – P. 337–345.

Neurohr, P.–E. Dioxins in France / P.–E. Neurohr // The Ecologist. – 1999. – Vol. 29, № 6. – P. 375–376.

Pearce, F. Lure of the rings / F. Pearce // New Sci. – 1996. – Vol. 152, № 2060. – P. 38–40.

Ponnamperuma, C. Current status of chemical studies on the origin of life / C. Ponnamperuma, N. Gebel // Space Life Sciences. – 1968. – Vol. 1. – P. 64–96.

Regional precipitation and surface water chemistry trends in Southeastern Canada / J. E. Clair, P. J. Dillon, J. Ion et al. // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1995. – Vol. 52. – P. 197–212.

Regional trends in aquatic recovery from acidification in North America and Europe / J. L. Stoddard, D. S. Jeffries, A. Lükewille // Nature. – 1999. – Vol. 401. – P. 575–578.

Regional trends of surface and tropospheric temperature and evening–morning temperature difference in the northern latitudes: 1973–1993 / R. J. Ross, J. Otterman, D. O. C. Starr et al. // Geophys. Res. Lett. – 1996. – Vol. 23, № 22. – P. 3179–3182.

Retallack, S. We're changing our climate! Who can doubt it? / S. Retallack, P. Bunyard // The Ecologist. – 1999. – Vol. 29, № 2. – P. 60–63.

Reversibility of acidification of mountain lakes after reduction in nitrogen and sulphur emissions in Central Europe / J. Kopacek, J. Hejzlar, E. Stuchlik et al // Limnol. Oceanogr. – 1998. – Vol. 43. – P. 357–361.

Ryder, R. The Dioxin problem in Britain / R. Ryder // The Ecologist. – 1999. – Vol. 29, № 6. – P. 369–374.

Salanki, J. Heavy metals in Lake Balaton / J. Salanki, I. Licsko // Toxic Substances Management in Lakes and Reservoirs. – Otsu : ILEC, 1991. – P. 81–85.

Segar, D. A. Introduction to Ocean Sciences / D. A. Segar. – Belmont : Wadsworth Publishing Company, 1998. – 497 p.

The recovery of crustacean zooplankton communities from acidification: Comparing manipulated and reference lakes / N. D. Yan, W. Keller, K. M. Sommers et al. // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1996. – Vol. 53. – P. 1301–1327.

Tudhope, S. Coral indicators, climate change and the El Nino / S. Tudhope // The Globe. – 1998. – Iss. 41. – P. 13–15.

von Weitzsäcker, E. U. Factor Four. Doubling Wealth – Halving Resource Use / E. U. von Weitzsäcker, A. B. Lovins, L. H. Lovins. – London : Earthscan Publ. Ltd., 1997. – 224 p.

Walford, C. The famines of the world: past and present / C. Walford // Royal Stat. Soc. J. – 1878. – Vol. 14. – P. 433–526.

Wetzel, R. G. Limnology: Lake and River Ecosystems / R. G. Wetzel. – 3d ed. – New York, London, Sydney, Tokyo : Academic Press, 2001. – 1006 p.

Yoshida, K. Estimation of dioxin risk to Japanese from the past to the future / K. Yoshida, J. Nakanishi // Chemosphere. – 2003. – Vol. 53. – P. 427–436.

Zuo, Z. Contribution of glacier melt to sea-level rise since AD 1865: a regionally differential calculation / Z. Zuo, J. Oerlemans // Climate Dynamics. – 1997. – Vol. 13, № 12. – P. 835–845.

Евгений Анатольевич Зилов

ХИМИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Учебное пособие

ISBN 5-9624-0091-7

Подготовлено к печати *М. А. Айзиман*
Верстка *А. В. Врон*
Дизайн обложки *М. Г. Яскин*

Подписано в печать 8.06.06. Формат 60x84 1/16.
Печать трафаретная. Усл. печ. л. 8,6. Уч.-изд. л. 6,3.
Тираж 100 экз. Поз. 54.

РЕДАКЦИОННО-ИЗДАТЕЛЬСКИЙ ОТДЕЛ
Иркутского государственного университета
664003, Иркутск, бульвар Гагарина, 36