

Г.В. Мотузова

**ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ
И СОПРЕДЕЛЬНЫХ
СРЕД**

**Издательство Московского университета
2000**

**К 250 летию
Московского государственного
университета им. М.В.Ломоносова**

Г.В. Мотузова

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СРЕД

Издательство Московского университета
2000

УДК 631.41

ББК 40.3

M85

Рецензенты:

доктор биологических наук М.Н. Строганова,
доктор сельскохозяйственных наук Ю.Н. Водяницкий

Печатается по решению Ученого Совета факультета почвоведения МГУ

Издание подготовлено при поддержке РФФИ, проект 00-04-48860

Издание осуществлено в авторской редакции

Мотузова Г.В.

M85 Загрязнение почв и сопредельных сред.— М.: Изд-во МГУ, 2000.— 71с.
ISBN 5-211-03944-0

В учебно-методическом пособии обоснована актуальность изучения закономерностей поступления и распределения загрязняющих веществ в биосфере. Рассмотрены классификации загрязняющих веществ, связь их с различными видами производственной и коммунально-бытовой деятельности. Дан анализ поступления, трансформации и распространения оксидов азота, серы, углерода, органических поллютантов (ПАУ, ПХБ, пестицидов, нефти и нефтепродуктов), неорганических поллютантов (металлов и неметаллов). Выявлены особенности поведения поллютантов в атмосфере, гидросфере, почве. Рассмотрены механизмы самоочищения природных сред от загрязнения.

Для студентов, аспирантов, стажеров университетов и вузов по специальностям почвоведение, экология, география, геология, геоэкология, охрана природы.

УДК 631.4

ББК 40.3

ISBN 5-211-03944-0

© Мотузова Г.В., 2000

1. РОЛЬ АНТРОПОГЕННОЙ ДЕГРАДАЦИИ И ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ В ЖИЗНИ СОВРЕМЕННОГО ОБЩЕСТВА

Современное состояние многих стран мира, особенно стран бывшего Советского Союза, характеризуется как кризисное. Общество в этих странах переживает кризис в разных областях жизни и деятельности: социальной, экономической, экологической. При всей сложности процессов, характерных для каждой из этих сфер, общество в состоянии если не устранить полностью, то частично ослабить социальные и экономические причины и последствия постигшего его кризиса, возможно ценой больших затрат средств и времени. В условиях непрекращающихся войн, недостатка средств существования, постоянно лишаящих жизни тысячи людей, не меньшие людские потери общества могут быть связаны с опасным ухудшением состояния окружающей среды. Улучшить его часто бывает невозможно. По этой причине общепланетарный экологический кризис можно считать наиболее опасным для человечества.

Человек и окружающая среда, так же как и любые живые организмы и окружающая их внешняя среда- это компоненты экосистемы. В любой экосистеме они находятся в постоянной взаимосвязи. Связь эта создается и поддерживается постоянно действующими потоками вещества и энергии. Экология- наука об экосистемах. При огромнейшем разнообразии форм организации и размеров экосистем всех их объединяет одна общая черта- наличие прямых и обратных связей между живыми организмами и средой их обитания. Стабильность противоположно направленных потоков веществ и энергии в экосистеме- основа существования живых организмов.

Биосфера- экосистема общепланетарных масштабов. Глобальная функция биосферы- поддержание жизни на планете. Состояние человека как элемента биосферы обеспечивается стабильностью в биосфере потоков химических веществ. Нарушение потоков веществ под влиянием хозяйственной деятельности человека ведет к деградации экосистемы.

Антропогенная деградация биосферы состоит в нарушении под влиянием человеческой деятельности ее структуры и функционирования, результатом чего является нарушение экологических функций биосферы. При этом состояние окружающей среды меняется в такой мере, что это создает угрозу для живых организмов планеты. При антропо- центристском подходе к этой проблеме антропогенная деградация биосферы понимается как ее ухудшение до состояния, угрожающего жизни человека. Деградация биосферы- одно из следствий охватившего планету процесса техногенеза.

Деградация почв под влиянием человеческой деятельности- составная часть деградации биосферы. Процесс этот влияет на состояние биосферы в целом, обусловлено это тем, что почва- центральное звено взаимодействующих природных сред.

Антропогенная деградация почв- это необратимые изменения в структуре и функционировании почв, вызванные человеческой деятельностью и превышающие природную устойчивость почвы, в результате чего почва утрачивает способность выполнять свои экологические функции.

Функции почвы в экосистеме уникальны. Основные из них следующие:

1.Средообразующая функция. Почва- среда обитания живых организмов микроорганизмов, растений, животных, человека. Почва существенно влияет на биоразнообразие всех живых организмов на планете, их генетический код, их состояние. Почва влияет и на состояние человека.

2. Регулирующая функция. Почва влияет на изменение радиации и тепла на планете, регулирует гидрологический цикл континента, обеспечивает запас и трансформацию элементов питания, обеспечивает запасы и потери диоксида углерода и метана, оксидов азота, является буфером, фильтром, преобразователем и запасом поллютантов, в определенных условиях может быть вторичным источником загрязняющих веществ для других сопредельных с почвой природных сред,

3. Утилитарная функция. Почва уникальное природное образование, она обладает плодородием, создает основу для производства продуктов питания и в конечном итоге обеспечивает возможность жизни на планете.

4. Культурная функция. Как специфическая часть человеческого проживания, землепользования, почва- это базис для человеческой истории и культуры.

Одна из важнейших причин современного экологического кризиса состоит в том, что вся жизнь человека и его производственная деятельность ведут к нарушению важнейших функций почвы. Утрата почвой ее функций, деградация почвы, деградация экосистемы- события взаимосвязанные.

Конец XX-го века знаменателен тем, что деградация биосферы стала реальностью и приобрела существенные размеры. С этим обстоятельством связана необходимость постоянного надежного контроля за состоянием окружающей среды, за характером и размерами ее изменения под влиянием антропогенных факторов. Информация об этом должна послужить основой прогноза изменения в окружающей среде.

Проблема охраны окружающей среды стала актуальной в 70-е годы XX- го века. В эти годы была разработана система международных и национальных программ экологического мониторинга. Содержание терми-

на "мониторинг" раскрывает происхождение его от латинского слова "монитор", что обозначает наблюдение, напоминание, предупреждение. В Программе ЮНЕСКО "Человек и Биосфера" экологический мониторинг рассматривается как система регулярных длительных наблюдений в пространстве и времени, дающих информацию о состоянии окружающей среды с целью оценки прошлого, настоящего и прогноза изменения в будущем параметров окружающей среды, имеющих значения для человека.

Неограниченный в пространстве и времени контроль должен выявить антропогенные изменения в состоянии природных сред. Экологический мониторинг предполагает контроль за состоянием всех природных сред. Центральное место в экологическом мониторинге занимает почвенный мониторинг. Цель почвенного экологического мониторинга - выявить неблагоприятные изменения почвенного покрова и дать прогноз его изменения в будущем.

Деграляция почв может быть вызвана природными факторами (климатическими или гидрологическими), но преимущественно она связана с техногенными причинами. К ним относятся нерациональное ведение земледелия, чрезмерный выпас скота, уничтожение почвенного и растительного покрова промышленным, коммунально-бытовым, ирригационным строительством и горными разработками, истощительное землепользование, переуплотнение техникой, подтопление, нарушение режима полива, нарушение режима внесения органических и минеральных удобрений, техногенные и аварийные промышленные выбросы твердых, жидких, газообразных отходов и загрязнение почв и др. Вклад их показан на таблице 1.

*Таблица 1. Типы и причины деградации почв (млн га)
(Олдеман, 1992)*

Тип деградации	Причины				
	сведение лесов	перевы- платация	перевы- пас скота	сельско- хозяйст- венная	промыш- ленная
				деятельность	
Водная эрозия	471	38	320	266	-
Ветровая эрозия	44	85	332	87	-
Химическая	62	10	14	133	22
Физическая	1	+	14	66	-
Всего в мире	578	133	680	552	22

Таблица 1 показывает, что сведение лесов, перевыпас и сельскохозяйственная деятельность ведут к водной и ветровой эрозии. Химическую

деградацию на пахотных землях провоцирует сельскохозяйственное их использование.

Результатом деградации может быть практически безвозвратная потеря плодородия и полное разрушение почв. Масштабы деградации почв растут, локальные нарушения почв сменяются глобальными. Неизбежным следствием является снижение устойчивости биосферы в целом. Сохранение почв становится одним из важнейших условий сохранения жизни на планете.

Деградация почв носит глобальный характер. Наибольшие площади земель нарушены из-за водной и ветровой эрозии (они составляют 3/4 всех деградированных земель на планете), химической деградации подвержено около 10 % всех деградированных земель.

Россия не уступает другим странам по масштабам деградации почв. Земельный фонд Российской Федерации составляет 1710 млн га. Площади сельскохозяйственных земель в России по сравнению с развитыми странами Европы невелики, всего 13%, из которых 8% заняты пашней. Почти половина всей территории занимают леса и кустарники, которые выполняют функцию мощных буферных систем, защищающих экосистемы не только России, но и планеты в целом. Основная причина деградации почв в России- истощительное использование земель.

В ежегодно публикуемых Национальных докладах о состоянии окружающей среды в Российской Федерации приводятся данные об экологическом состоянии почв страны. За последнее десятилетие XX-го столетия сократился объем агротехнических и агромелиоративных мероприятий, снизился уровень культуры земледелия. Результатом явилось ухудшение агрофизических свойств, рост эрозии, потеря гумуса и основных элементов питания в пахотных почвах.

Загрязнение почв- одни из видов деградации почв. Сильному загрязнению подвержены меньшие площади, чем процессам эрозии. Однако загрязнение относят к одному из наиболее опасных видов деградации земель. Это связано с рядом причин. Многие загрязняющие вещества способны к дальнему переносу от локальных источников загрязнения и к глобальному рассеянию. Концентрация их в различных природных средах регионов, удаленных от крупных промышленных центров, имеет тенденцию роста, и это не может не настораживать. Загрязняющие вещества способны непосредственно отрицательно влиять на живые организмы, в том числе на человека. Последствия воздействия многих из химических веществ полностью не изучены. Особенно опасно влияние веществ, чуждых природе (пестициды, хлорорганические вещества и пр.). Распространяются они чаще всего бесконтрольно.

2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ИХ ДЕЙСТВИЕ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ И ПОЧВУ

Загрязнение - один из видов деградации почв. Давая определение понятия о загрязняющих веществах, необходимо характеризовать как источники, так и размеры их поступления. Загрязняющие вещества - это химические вещества, поступающие в окружающую среду из антропогенных источников в количествах, опасных для живых организмов. Критерии определения этих количеств неоднозначны. При разнообразии загрязняющих веществ среди них можно выделить вещества, встречающиеся в природе и чуждые ей. Химические элементы, относящиеся к обязательным составляющим всех природных сред в их естественном состоянии, не могут быть названы токсичными только потому, что обнаруживаются в техногенных условиях. К опасным для живых организмов или загрязняющим они относятся только в том случае, когда поступают в окружающую среду в количествах, превышающих их региональные фоновые уровни. Превышение природного уровня содержания химических веществ в почве, воде, воздухе может представлять опасность для живых организмов, так как является результатом поражения экосистемы, нарушения свойственных ей сбалансированных потоков вещества.

Загрязняющие вещества классифицируются по следующим основным признакам: 1) химическая природа вещества (органические, минеральные, естественного или искусственного происхождения); 2) токсичность для живых организмов; 3) технофильность; 4) характер воздействия на почву; 5) источники поступления в окружающую среду; 6) режим поступления в окружающую среду; 7) фазовое состояние; 8) дальность распространения.

Количество поступающих в экосистему химических веществ из антропогенных источников зависит от степени вовлечения их человеком в производственный процесс. Потребность общества в различных веществах неодинакова. Однако оценить ее на основании абсолютных количеств использования этих веществ трудно. Более информативными оказываются относительные показатели.

Высоко информативным показателем потребления химических элементов человеком является технофильность. Этот термин предложен А.И.Перельманом. Коэффициент технофильности химического элемента - показатель использования его человеком в хозяйственной деятельности. Определяется как отношение средней ежегодной мировой добычи элемента (в тоннах) к кларку этого элемента в литосфере. Кларк - это среднее содержание элемента в литосфере. Термин был предложен А.Е.Ферсманом в 1923 году в честь американского ученого Ф.У.Кларка,

посвятившего свою жизнь вычислению средних показателей содержания химических элементов в литосфере и других природных средах.

Чем интенсивнее элемент вовлечен в использование человеком, тем выше этот показатель. При равных объемах потребления химических элементов коэффициент технофильности тем выше, чем ниже его содержание в литосфере. Коэффициент технофильности непостоянен, его изменение со временем связано с развитием производства, науки и техники.

Причины высокого потребления химических элементов человеческим обществом разные. Наибольший уровень технофильности установлен для углерода, основного компонента органических веществ. Углерод содержащие природные органические вещества составляют основу различных видов топлива. Уголь, нефть, газ, будучи аккумуляторами солнечной энергии, во все времена активно использовались как топливо. Масштабы ежегодной добычи угля, нефти измеряются миллиардами тонн. Высоко потребление человеком хлорида натрия, помимо производственных целей эта соль потребляется человеком с пищей. Высокий уровень технофильности имеет золото, являющееся мерой стоимости людского труда. Ценность золота как международной валюты обусловлена его высокой химической инертностью. Высокий показатель технофильности у многих элементов, которые содержатся в горных породах в низких количествах, но широко применяются в различных производствах (Bi, Sb, Pb, Mo, W, Sn, Ni, Cr, Cu, Sr, Zn, Pb, Cd).

На таблице 2 приведены уровни технофильности разных химических элементов, различающиеся на несколько порядков.

Высокий коэффициент технофильности имеют C, Na, Cu, Zn, Cl.

*Таблица 2. Технофильность различных химических элементов
(Перельман, 1975)*

Элемент	Технофильность	Элемент	Технофильность
C (уголь, нефть)	10^{11}	I, W, U, Ni, F, Ba, Mn, Fe, P	10^8
Bi, Hg, Sb, Pb, Cu, Cl	10^{10}	Pt, Na, K, B, Co, Zr	10^7
Ca, Se, Ag, As, Mo, Sn, Cr, Zn, S	10^9	Al, Mg, Ge, Be, Li, V, Sr	10^6

Показатель технофильности химических элементов динамичен. Анализ изменения его во времени, проведенный А.Е.Ферсманом еще в 1934 году, свидетельствует о его постоянном росте. По мере развития челове-

ческой деятельности растет количество добываемых человеком из недр химических элементов и вовлечение их в хозяйственное использование. В древности человек использовал лишь 8 элементов, в XVIII веке число их увеличилось до 28, в XIX веке достигло 62. Добыча основных металлов за XIX век увеличилась на два порядка. В настоящее время человеком используются не только все химические элементы Периодической таблицы Д.И.Менделеева, но и радиоактивные изотопы известных элементов и неизвестные природе трансурановые элементы.

Рост технофильности элементов группы железа связан с использованием железных руд и металлургией железа (Fe, Mn, Mo, W, Cr, Ni). Развитие электротехники вызвало рост технофильности Al, Cu, а химизация сельского хозяйства - широкое использование N, P, K в качестве удобрений.

Особое внимание с экологической точки зрения привлекают ксенобиотики- вещества, несвойственные живой природе. По своей структуре они чужды природе и получены в результате химического синтеза. Среди них могут быть вещества, близкие к природным, например, ароматические вещества, используемые в парфюмерии, или перетройды, близкие к природным инсектицидам, а также вещества, не имеющие аналогов в природе.

Особую группу составляют радиоактивные вещества. Опасность для живых организмов связана не с химическим действием, а с ионизирующим излучением, возникающим при их распаде.

В настоящее время в мире производится около 80 тысяч видов химических продуктов. Каждый год на рынок поступает более тысячи новых. В мире используется около 250 млн т органических химических веществ, значительная часть которых после использования бесконтрольно попадает в окружающую среду. Колоссальные количества веществ антропогенной природы не могут не изменять состав природных сред на планете.

Большого внимания заслуживают микроэлементы. Так называют химические элементы, присутствующие в природных средах в низких количествах, но необходимые для роста и развития живых организмов. Роль их обусловлена участием в важнейших биохимических реакциях. Микроэлементы входят в состав многих ферментов и являются их активаторами. Ферменты обеспечивают реакции синтеза, распада и обмена веществ в живых организмах.

Например, Co находится в центре структурного комплекса B12 и не может быть заменен. Zn прочно связан с карбоангидразой, Si - с полифенолоксидазой и аскорбиноксидазой, а Fe - с железопорфириновыми ферментами, с оксидазами и пероксидазами, катализирующими окислительные реакции. Доказана важная роль Mo в фиксации азота, в восстановлении молекулярного азота и нитратов.

Участие металлов в важнейших биохимических процессах обусловлено особенностями строения их атомов. Способность менять валентные состояние и образовывать комплексные соединения- важнейшие свойства микроэлементов. Например, имея 2 валентных состояния, Си может обратимо связывать и O_2 , и CO_2 . Си- содержащие белки активны в окислении органических субстратов в широком диапазоне окислительно-восстановительных потенциалов в зависимости от природы и расположения лиганда. Образование внутрикомплексных соединений ионов металлов происходит в тканях живых организмов или вне их. Участие ионов железа в обратимых реакциях окисления-восстановления в составе фермента цитохрома обуславливает дыхание и фотосинтез в живой клетке.. Ионы железа обеспечивают способность гемоглобина к переносу и депонированию O_2 .

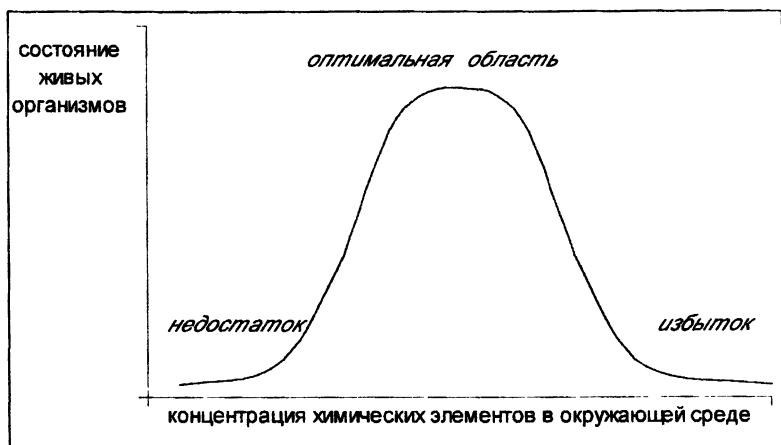
В настоящее время установлена прямая связь между содержанием в окружающей среде (в почве, в воде) микроэлементов (Mn, Cu, Zn, Mo, V и др.) и фотосинтезом, белковым обменом, ростовыми процессами, устойчивостью растений к неблагоприятным факторам внешней среды, таким как недостаток влаги, повышенные или пониженные температуры, устойчивость к болезням.

Так как микроэлементы играют важную роль в судьбе живых организмов, последние чутко реагируют как на недостаток, так и на избыток их в окружающей среде.

В.В.Ковальским была разработана теория о пороговых концентрациях химических элементов в окружающей среде. Согласно этой теории, для живых организмов благоприятны оптимальные концентрации химических элементов во внешней среде, опасны для них как пониженные, так и повышенные концентрации этих веществ (рис.1).

Из концепции о пороговых концентрациях и о пределах возможного нормального развития живых организмов следует, что все химические элементы, созданные природой, необходимы для живых организмов. На это обращали внимание В.И. Вернадский, А.П. Виноградов. Опасность для живых организмов, человека в том числе, связана не с фактом присутствия тех или иных элементов в окружающей среде, а с повышенными концентрациями их. Еще относительно недавно (50-60-е годы) специалисты выясняли причины недостатка в почвах таких микроэлементов, как Cu, Zn, Mo, Mn, и разрабатывали приемы его устранения. В настоящее время, напротив, в центре внимания оказались ситуации, связанные с избытком в окружающей среде этих и других элементов, которые стали называть тяжелыми металлами. Если на данный момент доказательств необходимости каких-то из элементов недостаточно, то это может быть связано с недостатком сведений о них, обусловленным несовершенством современных методов анализа.

Рисунок 1. Связь между уровнем содержания химических элементов в окружающей среде и состоянием живых организмов.



Патологические процессы в живых организмах, вызванные избытком или недостатком некоторых химических элементов были известны за несколько тысяч лет до открытия их самих. Одно из первых давно известных заболеваний, эндемический зоб, упоминалось в китайской литературе еще 4000 лет тому назад. Для лечения этой болезни в древности рекомендовались морские водоросли. Только в середине XIX века было установлено, что недостаток иода в почвах, водах, продуктах может вызывать у позвоночных болезнь щитовидной железы. Поэтому эффективным было лечение болезни морскими водорослями, богатыми иодом, и другими иодистыми препаратами.

Внимание к Se проявилось в 1931 году, когда было установлено, что при отравлении селеном у животных развивается слепая хромота. Спустя 25 лет было выявлено, что недостаток селена ведет к мышечной дистрофии животных. В настоящее время признано, что Se обеспечивает сопротивляемость живых организмов токсичному действию химических веществ, обладает сильным антиканцерогенным действием.

Что касается мышьяка, издавна считалось, что это яд. Но в 1975 г была признана его необходимость для обеспечения нормальных функций живых организмов, в том числе репродуктивных. Ядовитыми являются продукты биотрансформации As, такие как триметиларсин, диметиларсин, которые могут образовывать плесневые грибы в анаэробных условиях.

Повышенные концентрации химических веществ в окружающей среде оказывают специфическое и неспецифическое влияние на живые организмы.

Специфическое действие обусловлено участием химических элементов в определенных биохимических реакциях в конкретных видах живых организмов. Проявляется оно, как правило, при резком дефиците или при воздействии высоких концентраций этих элементов. Неспецифическое влияние наблюдается в тех случаях, когда длительное действие малых концентраций химических веществ вызывает у живых организмов обострение болезней, вызванных причинами, не связанными с нарушением биохимических процессов, протекающих с участием этих веществ. Они усугубляют действие прямых источников болезни, что ведет к обострению хронических болезней, к нарушению функционирования системы в ее наиболее слабом звене или к дисгармонии системы в целом.

Виды специфического действия химических веществ на живые организмы разнообразны. Они оказывают:

1) канцерогенное влияние, то есть вызывают злокачественные образования. Различают истинные канцерогены, канцероподобные, коканцерогенные вещества. К истинным канцерогенам относятся те, которые непосредственно ведут к злокачественной трансформации клеток в живых организмах. Такой способностью обладают полиароматические углеводороды, нитрозосоединения и один из самых сильных канцерогенов - бензопирен. Проканцерогены - вещества, метаболиты которых оказывают канцерогенное действие. Коканцерогены - вещества, которые оказывают влияние на развитие злокачественного процесса (смолы, кротоновые масла, эмульгаторы, фенолы, некоторые фракции табачного дыма и перс-граты жиров);

2) тератогенное действие, с которым связаны пороки индивидуального развития, а также уродства в различных организмах. Эти изменения могут наблюдаться на уровне индивидуума, но могут быть закреплены и на генетическом уровне (определенного вида клеток или генотипа организма в целом). Примером могут служить гигантизм, карликовость растений в зоне геохимических аномалий. Наличие морфологических изменений растений используется при поиске металлических руд в регионе. Тератогенный эффект может вызвать избыток, недостаток элементов в окружающей среде или нарушение их соотношения. Он может быть спровоцирован также ксенобиотиками, например, пестицидами;

3) эмбриотропное действие (применительно к позвоночным животным его называют бластогенным), состоящее в нарушении развития эмбриона и вследствие этого, возникновение уродств, различных аномалий живых организмов. Под влиянием алкоголя, свинца, ртути, недостаточно изученных лекарственных препаратов возможны внутриутробные пороки

плода на разных стадиях его развития и даже гибель. Примером может быть лекарственный препарат талидомид, который был рекомендован как снотворное средство, но вскоре был запрещен, так как вызывал заболевание нервной системы, общую задержку роста, кожные язвы;

4) аллергическое действие состоит в нарушении реакции организмов на повторное воздействие на них микробов, чужеродных белков, которое ведет к снижению иммунитета. Вызывают различные вещества природного и техногенного происхождения.

Таблица 3 иллюстрирует примеры токсичности химических веществ.

Таблица 3 Эффекты избирательной токсичности для человека загрязняющих веществ (OECD, Paris, 1991)

Элемент	Заболевание
мышьяк	рак легких, кожные болезни, включая изъязвление, гематологические эффекты, включая анемию
Бериллий	дерматиты, воспаление слизистых оболочек
кадмий	острые и хронические респираторные заболевания, почечная дисфункция, злокачественные образования
хром	рак легких, злокачественные образования в желудочно-кишечном тракте, дерматиты
свинец	нарушения кроветворения, повреждение печени и почек, неврологические эффекты
ртуть	воздействие на нервную систему (включая краткосрочную память), нарушение сенсорных функций координации, почечная недостаточность
никель	респираторные заболевания, включая астму, нарушение дыхательной защитной системы, поражение плода и уродства
таллий	биоаккумуляция, токсичность по отношению к растениям и животным
ванадий	раздражение дыхательных путей, астма, нервные расстройства, изменения формулы крови

Класс опасности химических веществ устанавливается по ряду показателей. В нашей стране эти показатели определены ГОСТом (таблица 4)

Таблица 4. Показатели определения класса опасности химических веществ (ГОСТ 17.4.1.02-83)

Показатели	Норма для классов опасности		
	1	2	3
Токсичность (ЛД ₅₀)	200	200-1000	> 1000
Устойчивость в почве, месяцы.	12	6-12	> 6
Устойчивость в растениях. месяцы	3	1-3	< 1
ПДК в почве	0,2	0,2-0,5	> 0,5
Влияние на пищевую ценность сельскохозяйствен- ных продуктов.	сильное	умеренное	нет
Миграция	сильная	умеренная	нет

Класс опасности устанавливается при его соответствии не менее, чем трем показателям из вышеназванных шести. Важнейшим является показатель токсичности ЛД 50. Он показывает летальную дозу препарата в мг действующего вещества на 1 кг живого веса, вызывающую гибель 50% подопытных животных.

В 1983 году в СССР на основании этих показателей выделено 3 класса загрязняющих веществ (таблица 5)

Таблица 5. Классы загрязняющих веществ (ГОСТ 17.4.1.02-83)

Класс	Степень опасности	Элементы, вещества
1	высоко опасные	As, Cd, Hg, Se, Pb, F, Zn, бензопирен
2	умеренно опасные	B, Cu, Ni, Mo, Co, Sb, Cr
3	мало опасные	Ba, Mn, V, W, Sr, ацетофенон

Перечень опасных химических веществ для различных природных сред близок в разных странах. В Программе СКОПЕ (ООН) наиболее опасными элементами названы Cd, Pb, Hg, As. В программе США по окружающей среде контролю в водах подлежат Sb, As, Ba, Be, Cd, Cr, Cu, Fe, Zn, Hg, Ni, Ag. В воздухе контролируется содержание As, Be, Cd, F, Pb, Hg, эти же вещества контролируются в почве. Руководитель токсикологической группы Программы МАБ Ф. Корте в число опасных химических веществ («стресс-индикаторов») включил пестициды, тяжелые металлы, оксиды углерода и азота.

Влияние на здоровье человека загрязняющих веществ почв имеет свои особенности. Химические вещества почвы, как правило, поступают в организм человека не непосредственно, а по пищевым цепочкам: почва-вода-человек, почва-вода-растения- человек, почва-растения-животное-человек. Это обстоятельство должно быть принято во внимание при оценке опасности химических веществ почв для человека.

Химические вещества оказывают на почву двоякое действие. М.А.Глазовская назвала эти виды воздействия биохимическим и педохимическим. Называют их также прямыми и косвенными, специфическими и неспецифическими.

Биохимическое (прямое, специфическое) действие состоит в прямом влиянии химических веществ на биохимические процессы в растениях, микроорганизмах, позвоночных и беспозвоночных обитателях почвы. Результатом загрязнения является снижение биомассы, урожая растений и его качества, возможно гибель. Происходит подавление почвенных микроорганизмов, снижение их численности, разнообразия, биологической активности.

Педохимическое (косвенное, неспецифическое) действие химических веществ связано с влиянием их на почвенно-химические условия, которые в свою очередь влияют на состояние живых организмов почвы. Важнейшими являются кислотно-основные и окислительно-восстановительные условия. Например, газообразные выбросы, содержащие оксиды серы и азота, поступая в почву в форме азотной и серной кислот, могут снижать pH в отдельных случаях до 2-3. В меньшей степени могут способствовать понижению pH почв гидролитически кислые удобрения. Подкисление почв в свою очередь может вести к повышению подвижности различных химических элементов в почвах, например, марганца, алюминия. Подкисление почвенного раствора способствует изменению соотношения различных форм химических элементов в пользу увеличения доли более токсичных соединений (например, алюминия).

Очевидна условность такого деления химических веществ на группы. Хлориды, сульфаты, нитраты оказывают не только педохимическое действие на почвы. Они могут отрицательно влиять на живые организмы и непосредственно, нарушая ход биохимических процессов в них. Например, сульфаты, поступившие в почву в количестве 300 кг/га и больше, могут накапливаться в растениях в количествах, превышающих их допустимый уровень. Загрязнение почв фторидами натрия ведет к поражению растений как под влиянием их токсического воздействия, так и под влиянием вызванной ими сильнощелочной реакции.

3. ПОСТУПЛЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ.

Понятие о загрязняющих веществах содержит указание на антропогенный источник их поступления. Поступление загрязняющих веществ в биосферу неизбежно связано с жизнью и деятельностью человека. Побочные продукты жизни и деятельности людей - отходы. Стоимость их ниже стоимости основного производимого продукта, производители часто ими пренебрегают и избавляются от них, выбрасывая в окружающую среду. Одной из классификаций загрязняющих веществ является деление их по видам производственной деятельности, с которыми связано образование отходов, загрязняющих окружающую среду (таблица 6).

Таблица 6. Классификация источников загрязнения биосферы.

Вид деятельности	Отходы
А. Сфера материального производства:	
1. Промышленность а) добыча твердых полезных ископаемых б) добыча горючих полезных ископаемых в) промышленное производство г) металлургическая промышленность д) химическая промышленность	твердые промышленные отходы, промышленные сточные воды, аэрозольные выбросы
2. Производство энергии, тепловые и атомные электростанции	отходы сжигания твердого и жидкого топлива
3. Нефтедобывающие и нефтеперерабатывающие предприятия	нефть и нефтепродукты
4. Атомная промышленность	радиоактивные вещества отходов атомной энергетики, ядерных взрывов
5. Транспорт а) автомобильный б) водный	нефтепродукты, смазочные масла, выхлопные газы автотранспорта, потери химических веществ при транспортировке

1	2
6.Сельскохозяйственная деятельность а) земледелие	средства химизации, отходы, используемые как удобрения, ядохимикаты, мелиоранты, оросительные воды, отходы сельскохозяйственного производства
б) животноводство	отходы стойлового содержания скота, стоки и твердые отходы
Б.Сфера потребления:	
Коммунально-бытовая деятельность	дымовые газы, бытовые сточные воды, твердые бытовые отходы, экзотические химические вещества, используемые в быту

Классификацию отходов можно проводить, опираясь на их свойства: химический состав, фазовое состояние, формы и режим поступления и т.д. Отходы поступают в окружающую среду в твердом, жидком состоянии, в форме аэрозольных выбросов. В соответствии с фазовым состоянием отходов происходит преимущественное загрязнение водной, воздушной, почвенной сред. Почвы загрязняются как непосредственно, так и через атмосферу и гидросферу. Загрязнение воздуха и вод неизбежно сопровождается загрязнением почв.

Поступление отходов происходит в неорганизованном и организованном режиме (постоянно или регулярно). Примером постоянных организованных выбросов являются шахтные сточные воды предприятий по добыче полезных ископаемых, выбросы газообразных продуктов сгорания трубами ТЭЦ, газовые факелы, отходы очистных сооружений, шлакоаккумуляторы, отвалы. Внесение удобрений или ядохимикатов, сброс жидких отходов промышленных предприятий может классифицироваться как регулярное или циклическое поступление отходов.

Неорганизованное или спонтанное (самопроизвольное) поступление загрязняющих веществ происходит при катастрофических разливах нефти, при авариях на предприятиях или при транспортировке промышленной продукции (например, нефтяной или химической).

Распространение поллютантов может быть условно разделено на точечное, площадное, линейное. Отходы ТЭЦ, предприятий по добыче полезных ископаемых или других заводов неизбежно формируют точечные загрязненные зоны. Но с такими же производствами крупного масштаба, с внесением удобрений на обширных площадях связано формирование площадного загрязнения. Мощные автомобильные потоки создают линейное загрязнение вдоль полотна автомагистралей.

По прошествии 10 лет после начала перестройки в нашей стране отмечается некоторое улучшение состояния окружающей среды. Поступление организованных отходов снизилось вследствие спада производства не менее, чем на 1/3. Но снижения спонтанного загрязнения не произошло из-за роста числа, так называемых, технологических катастроф, обусловленных техническим износом оборудования на многих предприятиях. За последние годы произошло много экологически опасных катастроф, которые повлекли за собой загрязнение поверхностных и грунтовых вод, почв, например, прорыв нефте- и трубопроводов в Республике Коми, Самарской, Саратовской, Челябинской, Тамбовской областях, разлив в районе Арзамаса серной кислоты, а в Иркутской области дизтоплива. К загрязнению вод привел аварийный сброс и разливы в Кемерово сточных вод, в Тольятти-серной кислоты, в Томской области-анилина, сброс в Куйбышевское водохранилище сульфатов. Невозможно оценить размеры экологической катастрофы на Кавказе из-за загрязнения вод и почв нефтями и нефтепродуктами, а атмосферы- продуктами их сгорания.

По масштабам распространения загрязняющих веществ загрязнение классифицируют как локальное, региональное; глобальное.

Локальное (импактное) загрязнение создается в непосредственной близости от производства, источника загрязнения. Загрязнение в этой зоне может быть точечным, площадным, линейным. Загрязняющие вещества распространяются в радиусе от единиц до первых десятков километров, что зависит как от технологических, так и от природных факторов.

Региональное загрязнение формируется в крупных промышленных центрах с высокой численностью населения. Размеры таких территорий измеряются сотнями километров, воздействие на окружающую среду носит комплексный характер, так как в таких региональных, административных центрах как правило, множество предприятий различных профилей, производящих отходы разного состава.

Глобальное загрязнение- это загрязнение общепланетарное, площадное. Формируется за счет дальнего переноса аэрозолей загрязняющих веществ. Опасность настоящего времени в том, что загрязнение природных сред приняло глобальные размеры. А это значит, что человек нигде не может избежать воздействия загрязняющих веществ. Именно поэтому загрязнение названо в качестве реальной угрозы жизни на планете.

Глобальный характер антропогенных изменений впервые оценил В.И. Вернадский. Еще в 1934 г он писал о растущих размерах геохимической работы человечества. Человек воздействует на обмен атомов живого вещества с косной материей, он распространил свое влияние на все химические элементы, изменил геохимическую историю всех металлов. Равновесие в миграции элементов, которое устанавливалось в течение геологического времени, в настоящее время нарушается. Растет обрати-

мость геохимических циклов всех элементов, все шире вводятся новые термодинамически неустойчивые в условиях земной коры соединения.

Для характеристики процесса изменения природы под воздействием производственной деятельности человека введен специальный термин "техногенез". Этот термин предложил А.Е. Ферсман. Техногенез- это воздействие хозяйственной деятельности человека на окружающую среду. И В.И. Вернадский, и А.Е. Ферсман доказали, что в результате техногенеза происходит концентрирование химических веществ в определенных зонах биосферы. Но концентрирование веществ- это промежуточный, локальный процесс. Экологическая опасность его в том, что конечным итогом этого процесса является последующее безвозвратное распыление, рассеяние веществ. В настоящее время геохимическая миграция химических элементов, обусловленная технической деятельностью, превышает по скорости природные процессы. В результате техногенеза в Земной коре протекают реакции, которые не соответствуют природным физико-химическим условиям планеты, что нарушает цикл химических элементов. Человечество создает новые соединения химических элементов, которые ранее в биосфере не существовали, например, полимеры, пестициды, пластмассы. Все шире распространяются в окружающей среде радиоактивные изотопы. Расширяются способы миграции вещества, в том числе, не свойственные природе- экспорт, импорт.

Антропогенное рассеяние в биосфере химических веществ растет со скоростью научно-технического прогресса и с мощностью геологического процесса. О сопоставимости природных и техногенных потоков химических веществ говорят, в частности, данные таблицы 7.

*Таблица.7. Соотношение биогенных и техногенных потоков
(Ковда, 1976)*

Источник химических веществ	Размеры потоков веществ
живое вещество планеты	10^{14} т/год
биомасса	10^{13} т/год
годовой сток рек	$47 \cdot 10^3$ м ³
потребление воды	$3 \cdot 10^3$ км ³
твёрдый сток рек	$16-24 \cdot 10^9$ т/год
химический сток рек	$3 \cdot 10^9$ т/год
производство удобрений	$3-5 \cdot 10^9$ т/год
пыль индустриальная	$0,25 \cdot 10^9$ т/год
мусор, отходы, выбросы	$20 \cdot 10^9$ т/год
выемка рудных пород	$5 \cdot 10^9$ т/год
индустриальные и городские сбросные воды	$5500 \cdot 10^9$ м ³ /год
аэрозоли и газовые выбросы	$n \cdot 10^9$ т/год

Расчеты показывают, что количество сбросных вод соизмеримо с химическим стоком вод, а количество удобрений, индустриальной пыли, мусора соизмеримо с твердым стоком рек. Имеются и другие показатели масштабов использования химических веществ (таблица 8)

Таблица 8. Глобальное техногенное поступление микроэлементов в почвы (тыс.т/год) (Nriogu J.O., Расуна J., 1988).

Источники поступления	As	Cd	Cr	Cu	Hg	Ni	Pb	Zn
Сельскохозяйственные отбросы	3.00	1.50	47.50	20.50	0.75	25.50	14.20	81.0
Навоз	3.30	0.70	25.00	47.00	0.10	19.50	11.60	235.0
Лесозаготовки	1.60	1.10	10.10	22.0	1.10	12.50	7.40	39.0
Городские отбросы	0.40	4.20	19.30	26.50	0.13	6.10	40.00	59.5
Городские стоки	1.12	0.28	6.20	12.40	0.45	13.50	5.75	37.5
Органические отбросы, включая экскреции	0.12	0.45	0.24	0.32		1.70	0.81	1.1
Твердые отбросы, металлолом	0.11	0.04	1.52	4.37	0.04	1.67	7.50	10.9
Угольная пыль и шлаки	21.80	7.20	305.0 0	372.0 0	2.60	167.5 0	143.5 0	298.0
Удобрения	0.01	0.14	20.50	0.31		0.37	1.35	0.7
Торф (удобрение и топливо)	0.27	0.55	0.11	1.07	0.01	17.60	1.50	1.9
Коррозия металлов, химикаты	38.50	1.19	457.0 0	559.0 0	0.68	19.20	2925. 0	466.0
Атмосферные выпадения	13.20	5.30	21.55	25.00	2.50	24.00	432.0	92.0

Для количественной характеристики процессов вовлечения химических веществ в глобальные циклы их на планете вводятся новые термины (Глазовская, 1997). Например, фактор мобилизации (EF) или фактор техногенного обогащения, который рассчитывается как отношение техногенного потока химического элемента к природному. Данные таблицы 9 показывают, как велик этот индекс.

Таблица 9. Сопоставление природных и техногенных потоков
(Lantzyand Maccenzie,1979, Galloway,1988)

Элемент	Эмиссия, 10^8 т/год		EF
	природная	техногенная	
Ag	0.6	50	83
As	28	780	28
Cd	2.9	55	19
Cr	580	940	1.6
Cu	190	2600	13
Hg	0.4	110	440
Mn	6100	3200	0.5
Co	70	50	0.7
Mo	11	510	45
Ni	280	980	3.5
Pb	40	4000	100
Sb	9.8	380	39
Sn	52	430	8.3
V	650	2100	3.2
Zn	360	8400	23

Максимальные уровни техногенного обогащения характерны для Hg (440), Pb (100), Ag (83), наименьшие- для Cr, Co, Mn (<2). Уровень этого показателя, как и показатель технофильности, является отражением, с одной стороны, уровня выбросов химического элемента в виде отходов, с другой стороны- исходного содержания его в литосфере.

Химический состав культурных ландшафтов резко меняется в результате техногенеза. По М.А.Глазовской, в культурных ландшафтах по сравнению с природными идет накопление более технофильных элементов: увеличивается доля соединений железа, расширяется соотношение между Cu и Zn, Ni и Co. То есть техногенез меняет не только уровень содержания, но и соотношение элементов в окружающей среде.

О размерах техногенной нагрузки свидетельствуют и другие показатели: средние модули техногенной нагрузки, время удвоения содержания элементов в верхних слоях почвы(таблица 10). Модуль техногенного давления показывает ежегодное поступление массы вещества на единицу

площади земной поверхности. Средний модуль педотехногенной концентрации вещества показывает отношение массы вещества, поступившего на поверхность почвы из техногенного источника, к исходному содержанию его в верхнем почвенном слое. Он показывает, какую долю от средних запасов в почвах составляет его ежегодное техногенное поступление. Отражает не только повышение содержания техногенного элемента, но и изменение соотношения его по сравнению с природным.

Таблица 10. Средние глобальные модули техногенного давления и педотехногенной концентрации элементов (Глазовская, 1997):

Элемент	Среднее глобальное поступление, тыс т/год	Средние глобальные техногенные модули давления, мг/м^2 год	Среднее содержание в почве, мг/кг	Среднее содержание в слое 0-10 см ($V=1,3$), мг/м^2	Средние модули педотехногенной концентрации в поверхностном слое (10^{-4})	T 2м (годы) время удвоения содержания в слое 0-10 см
Cd	23	0.15	0.5	650	2.3	4333
Cr	892	6.22	200	26000	2.3	4180
Cu	1091	6.33	20	2600	24.3	411
Hg	8	0.06	0.01	1.3	44.6	22
Mn	1692	11.6	850	110500	1	9528
Mo	104	0.6	2	260	23	426
Ni	347	2.26	40	5200	4.3	2301
Pb	960	5.59	10	1300	43	233
V	55	0.3	100	13000	2.3	43333
Zn	1323	9.52	50	6500	14.6	683
Se	54	0.27	0.06	7.8	346	29
As	84	0.58	5	650	8.9	1638

Наибольший уровень техногенного концентрирования элементов характерен для ртути и селена, для элементов с самым низким фоновым содержанием. Эти показатели позволяют вычислить ориентировочно время удвоения содержания элементов в верхних слоях почвы. Предполагается, что в среднем на планете содержание ртути и свинца в верхних 10 см почвы удвоится за катастрофически малое время- 22-29 лет.

Основные факторы, которые обуславливают загрязнение любой из природных сред следующие:

1) свойства вещества (они влияют на формы их поступления в природную среду, механизмы трансформации, дальность переноса, масштаб воздействия на экосистему); загрязняющие вещества по свойствам разделены на группы: а) оксиды углерода, серы, азота; б) неорганические поллютанты- металлы и неметаллы; в) органические поллютанты, в том числе нефти и нефтепродукты, г) радиоактивные вещества;

2) технологические факторы (химический состав отходов, физическое состояние отходов (сухие, мокрые аэрозоли, жидкие стоки, твердые); способ поступления отходов (аэрозоли, отстойники, шлаконакопители) расстояние от источника загрязнения;

3) физико-географические условия (ландшафт, рельеф, перепады высот, обуславливающие гравитационный поток веществ), климат (температура, влажность, ветер, его сила и направление), растительность и др;

4) ландшафтно-геохимические и почвенно- химические условия: направление миграционных потоков веществ в ландшафте; свойства почв, обуславливающие взаимодействие поллютантов с компонентами почв.

Поступление загрязняющих веществ в природные среды полностью зависит от вида производства, от технологических процессов, от состава и свойств отходов, от свойств поллютантов и других техногенных факторов. Но последующее перераспределение и трансформация загрязняющих веществ зависит от свойств поллютантов, от свойств тех природных сред, где эти трансформации происходят. Все природные среды связаны воедино потоками вещества, поступающими из природных и техногенных источников.

Исследование механизмов перераспределения и превращения веществ в каждой из сред проводится на основе анализа следующих факторов:

1) источники поступления химических веществ в природные среды в естественных и техногенных условиях;

2) особенности каждой из природных сред, принимающей загрязняющие вещества;

3) формы поступления каждого из поллютантов, их вещественный состав;

4) превращения химических веществ в принимающей поллютанты природной среде;

5) связь рассматриваемой природной среды с сопредельными;

6) возможности самоочищения природных сред от поллютантов.

4. ЗАГРЯЗНЕНИЕ БИОСФЕРЫ ОКСИДАМИ УГЛЕРОДА, СЕРЫ, АЗОТА

В общем перечне загрязняющих веществ, признанных наиболее опасными для экосистемы, называют диоксид серы, оксиды азота, монооксид углерода, углеводороды.

Сера, азот, углерод- обязательные составляющие органических веществ, и техногенное поступление их в окружающую среду преимущественно связано с сжиганием топлива(угля, нефти, газа). Газообразные продукты сгорания топлива поступают в атмосферу в составе аэрозольных выбросов.

Атмосфера не гомогенна. Химические вещества в атмосфере находятся в форме твердых частиц различного состава и размера, в паро-газовой форме, в составе водорастворимых веществ (таблица 11)

Таблица 11. Формы нахождения загрязняющих веществ в аэрозолях

Фазовое состояние	Размеры частиц	Элементы
1) твердые частицы:		
крупнодисперсные	0,05-2,00 мкм и более	Fe, Mn, Zn, Cr, Cu,
субмикронные	< 0,05 мкм	Cd, Pb, Sb, As, Hg
2) водорастворимые	истинный раствор	S, N, C
3) пар, газы	молекулы	S, N, C

Соотношение веществ аэрозолей в различных фазовых состояниях зависит от химических особенностей этих веществ. В твердых частицах загрязняющие вещества могут составлять их основу или находиться в адсорбированном состоянии на поверхности. В состав этих фракций входят металлы, углеводороды, в паро-газовой фазе находятся оксиды углерода, серы, азота, которые могут при взаимодействии с водными осадками переходить в растворенное состояние.

Загрязнение атмосферы имеет специфические особенности: атмосфера- основная среда, через которую загрязняющие вещества поступают от источника загрязнения в экосистему, в воду и в почву; в пределах атмосферы загрязняющие вещества распределяются в разных направлениях, изменение состава воздуха быстрее, чем других сред, свидетельствует о загрязнении окружающей среды; загрязняющие вещества в составе атмосферы обеспечивают основную форму их трансграничного переноса.

Газовая фаза атмосферы, т.е. чистый воздух без пылеватых частиц, на 99,9 по объему состоит из азота, кислорода, аргона. Все другие вещества составляют лишь миллионные доли (таблица 12)

Таблица 12. Химический состав чистого сухого воздуха (Корте, 1996).

Вещество	Концентрация в чистом сухом воздухе на уровне моря	Общее количество в атмосфере (10^9 т)
Азот (N_2)	78.1%	3 900 000
Кислород (O_2)	20.9%	1 200 000
Аргон (Ar)	0.9%	67 000
Водяной пар (H_2O)	не опр.	14 000
Диоксид углерода (CO_2)	346 млн ⁻¹	2 600
Неон (Ne)	18.2млн ⁻¹	65
Криптон (Kr)	1.1млн ⁻¹	17
Метан (CH_4)	2.0 млн ⁻¹	4
Гелий (He)	5.2 млн ⁻¹	4
Озон (O_3)	0.02-0.07 млн ⁻¹	2-3
Ксенон (Xe)	0.09млн ⁻¹	2
Оксид азота (N_2O)	0.5млн ⁻¹	2
Монооксид углерода CO	следы	0.6
Водород (H_2)	0.5млн ⁻¹	0.2
Аммиак (NH_3)	следы	0.02
Оксиды азота (NO_2)	<0.02млн ⁻¹	0.01
(NO)	следы	0.005
Диоксид серы (SO_2)	< 1млн ⁻¹	0.002
Сероводород (H_2S)	следы	0.001

Современная атмосфера в значительной степени- продукт живого вещества биосферы. В естественных условиях главными агентами круговорота азота выступают микроорганизмы. Молекулярный азот атмосферы- продукт взаимосвязанных процессов нитрификации и денитрификации, азотфиксации и аммонификации, трансформации, ассимиляции, иммобилизации и трансформации окисленных и восстановленных соединений азота живыми организмами. Свободный кислород создается и поддерживается в результате фотосинтеза. Диоксид углерода в естественных условиях- продукт дыхания живых организмов и разложения органических остатков. Монооксид углерода продуцируется водорослями, углево-

дороды - растительностью и микроорганизмами, метан образуется при анаэробном разложении органических веществ, при жизнедеятельности жвачных животных.

Техногенные источники вносят существенный вклад в формирование современного состава атмосферы. Таблица 13 показывает соотношение природных и техногенных составляющих в газовой фазе атмосферы.

Таблица 13. Глобальное поступление химических веществ в атмосферу из природных и техногенных источников (Корте, 1996)

Вещество	Эмиссия		% от общей эмиссии
	природная	антропогенная	
	млн т/год		
CO ₂	600 000	22 000	3.5
CO	3 800	550	13
Аэрозоли	3 700	246	6
Углеводороды	2 600	90	3
CH ₄	1 600	110	6
NH ₃	1 200	7	0.6
NO ₂ , NO	770	53	6.5
Соединения серы, из них SO ₂	304	150	33
	20	150	88
N ₂ O	145	4	3

Особенно значим вклад техногенных источников в формирование запаса оксидов углерода, серы, азота, углеводородов. Наибольшее влияние техногенные источники оказывают на содержание соединений серы (33% антропогенного происхождения), среди которых преобладает (88% от всех соединений серы) диоксид серы.

4.1. Загрязнение оксидами углерода

Диоксид углерода, CO₂, это обязательная составная часть биосферы, важнейший компонент атмосферы, количество которого в атмосфере практически неисчерпаемо за счет постоянного поступления в ходе естественных процессов дыхания и разложении органических веществ. Он не обладает токсичным действием на живые организмы. До недавнего времени полагали, что техногенный диоксид углерода может полностью ус-

ваиваться растениями в процессе фотосинтеза. Однако становится все более очевидным, что постоянный рост антропогенного поступления CO_2 способен ухудшить состояние биосферы. Основные техногенные источники поступления CO_2 в атмосферу: сжигание ископаемого топлива, высокотемпературное разложение карбонатных пород, добавляемых при выплавке руд.

За счет этих источников содержание CO_2 в атмосфере повышается. Локальных экологических последствий это событие не имеет. Но все более значимым становится влияние его на глобальном уровне. За счет увеличения объема сжигаемого топлива только за последнюю четверть века среднее содержание CO_2 в атмосфере промышленных регионов повысилось по сравнению с фоновым почти на 10%. Предполагается, что ежегодно увеличивается поступление CO_2 на 0,3%.

Увеличение концентрации CO_2 в атмосфере — одна из причин "парникового эффекта", который ведет к повышению температуры на планете. Суть парникового эффекта состоит в следующем. Главным источником энергии на Земле является Солнце. В целом Земля получает в год солнечной энергии в количестве $5.42 \cdot 10^{24}$ Дж. Из этого количества около 35% радиации (преимущественно ультрафиолетовая коротковолновая радиация, особенно опасная для живых организмов) отражается облаками и не достигает поверхности Земли. Из остальных 65% солнечного излучения одна часть расходуется на нагрев поверхности Земли, другая часть (преимущественно длинноволновая радиация) отражается от поверхности Земли, нагревая тропосферу. В нижних слоях тропосферы водяные пары, диоксид углерода, фтор- и хлоруглеводородные соединения техногенного происхождения поглощают тепловое длинноволновое излучение, отраженное с поверхности Земли. Уменьшение рассеяния и отражения солнечного света ведет к нагреванию тропосферы.

Монооксид углерода CO или угарный газ, бесцветный, безвкусный газ, обладает токсичным действием. В организме человека реагирует с гемоглобином крови, образуя карбоксигемоглобин, препятствующий переносу кислорода. Токсичное действие CO проявляется локально. Предельно допустимая концентрация CO для помещений составляет 50 млн^{-1} . При концентрации 1000 млн^{-1} через 1 час человек теряет сознание, через 4 часа наступает летальный исход.

Основные техногенные источники поступления CO в атмосферу: транспорт и предприятия энергетики. CO образуется также при сжигании любых видов топлива (нефти, угля, древесины) как промежуточный продукт окисления органических веществ. Монооксид углерода — основной компонент выхлопных газов автомобилей. В атмосфере может сохраняться до 3-х лет. В связи с экологической опасностью монооксида углерода в городах на дорогах введен контроль за содержанием его в выбро-

сах автотранспорта. В промышленно развитых странах выхлопные газы автомобилей являются основным источником загрязнения воздуха монооксидом углерода (таблица 15):

Таблица 15. Источники загрязнения воздуха

Загрязняющие вещества	Источники загрязнения воздуха	
	выброс, млн т/год	
	автомобили	электростанции, заводы
СО	60	5
углеводороды и другие органические вещества	11	6
оксиды азота	6	7
серу содержащие соединения	1	22
макрочастицы	1	10

4.2.Загрязнение оксидами серы

Техногенные источники поступления оксидов серы в атмосферу: топливная энергетика (55%), металлургическая промышленность (25%), очистка и переработка нефти и угля (10%), химическая промышленность, транспорт и другие виды хозяйственной деятельности человека (10%).

Преимущественно загрязнение атмосферы оксидами серы происходит при сжигании топлива (нефти, угля, природного газа, древесины). В составе топлива сера не является главной составной частью. Количество серы - содержащих соединений в нефти и угле может меняться от долей до 5%-6% и зависит и от типа его и от места добычи. Продуктом сгорания топлива является сернистый ангидрит или диоксид серы SO_2 .

Другим важным источником диоксида серы является металлургическая промышленность, переработка полиметаллических руд. Металлы в рудах находятся преимущественно в форме сульфидов (пирит, галенит, сфалерит, цинковая обманка), значительно меньше в форме сульфатов Fe, Mg, Ca. Одним из газообразных продуктов плавки таких руд является сернистый ангидрит. Отходы некоторых заводов содержат 4-10% SO_2 .

Общепланетарное техногенное поступление диоксида серы в атмосферу по разным источникам составляет в среднем 140-290 млн тонн в год. Предполагается, что в XXI веке выброс диоксида серы увеличится в 3-5 раз. 94 % выбросов SO_2 приходится на северное полушарие, где сконцентрирована преимущественно мировая промышленность. В Европе

главными его источниками являются промышленные комплексы Рурского бассейна Германии и Великобритании.

Техногенные выбросы диоксида серы влияют не только на окружающую среду с высокоразвитой промышленностью, но и на соседние с ними страны за счет трансграничного переноса. Дальность распространения газов в атмосфере составляет в среднем 300-400 км, может достигать 1-2 тыс км. На территории многих стран Европы до половины и более от общего количества сернистых соединений поступает из соседних стран. Например, выпадение диоксидов серы в Люксембурге, Нидерландах, Швейцарии за счет трансграничного переноса достигает 71-78% от их общего выпадения. В Скандинавских странах их поступление за счет переноса составляет 54-63%. Поступление серы в атмосферу России из соседних западных стран составляет не менее 40% от общего объема антропогенной нагрузки.

Сернистый ангидрид SO_2 преобладает среди других соединений серы техногенного происхождения, по разным источникам это превышение колеблется от 1,5-2 раз до 7-8 раз.

Фоновые уровни содержания сернистого ангидрида в атмосфере составляют - 5-10 мкг/м³. ПДК разового поступления SO_2 в воздухе составляет 500 мкг/м³, среднесуточный уровень ПДК равен 50 мкг/м³. Лишь на высоте 3-4 км в атмосфере нивелируется концентрация сернистого ангидрида. Во всех крупных городах за счет локальных источников загрязнения этот уровень содержания SO_2 в атмосфере превышен.

Превращения сернистого ангидрида в атмосфере

Экологическая опасность сернистого ангидрида в том, что при его окислении образуется серный ангидрид, растворение которого в осадках ведет к образованию серной кислоты. Согласно другой версии, диоксид серы растворяется в атмосферной влаге, образуя H_2SO_3 , которая затем окисляется до H_2SO_4 . Время от выброса SO_2 в атмосферу до образования в ней серной кислоты измеряется 1-2 неделями.

Окисление сернистого ангидрида до серного в атмосфере происходит под влиянием ряда факторов. 1) фотохимическое окисление под влиянием солнечной энергии; 2) окисление молекулярным кислородом воздуха (автоокисление); 3) окисление атомарным кислородом (атомарный кислород образуется в атмосфере под влиянием солнечного излучения или при фотодиссоциации диоксида азота); 4) окисление озоном в атмосфере (озон в нижних слоях атмосферы может образовываться при грозовых разрядах), 5) окисление сернистого ангидрида при взаимодействии с углеводородами.

Реакции окисления сернистого ангидрида катализируются разными веществами: ферментами, аммиаком, оксидами и ионами металлов, пере-

кисью водорода, природными и техногенными органическими веществами например, гумусом, пестицидами.

Дальнейшее распространение растворенных оксидов серы зависит от метеорологических (температура, количество и форма выпадения осадков) и геоморфологических условий.

4.3. Загрязнение оксидами азота

В естественных условиях в атмосфере количество оксидов азота измеряется долями процента. Антропогенное ежегодное поступление азота в атмосферу составляет $19 \cdot 10^{12}$ г.

Азот образует 7 оксидов, из них только монооксид и диоксид, NO и NO₂, относятся к опасным загрязняющим веществам.

Загрязнение оксидами азота происходит и на локальном и на глобальном уровне.

Техногенные источники поступления оксидов азота в атмосферу: а) энергетика, сжигание топлива, б) автотранспорт, в) промышленность (цветная металлургия, коксохимическая и нефтехимическая отрасли).

Основным источником образования техногенных оксидов азота (до 80% от всего объема) является азот топлива. При горении топлива преобладающей формой оксидов является окись азота, NO. Менее 10% азота поступает в форме NO₂.

В атмосфере происходит рассеяние газов и их разбавление атмосферным воздухом. Возможны превращения оксидов азота в атмосфере: окисление, растворение. Окисление NO до NO₂, так же, как и сернистого ангидрида до серного, происходит под действием тех же факторов: фотохимическое окисление, окисление молекулярным, атомарным кислородом, озоном. Предполагается, что только около 10% оксидов азота взаимодействует с водяными парами атмосферы с образованием азотной кислоты.

Особенность цикла азота в том, что при фотодиссоциации диоксида азота может образовываться атомарный кислород, способный в свою очередь окислять монооксид азота до диоксида.

Токсичность NO₂ выше, чем NO. По этой причине предельно допустимый уровень оксида азота в воздухе составляет 0,6 мг/м³, а двуокиси азота почти на порядок ниже- 0,085 мг/м³.

Преобразование оксидов азота в атмосфере может сопровождаться образованием более токсичных веществ. Например, образовавшиеся при фотодиссоциации диоксида азота атомарный кислород и озон окисляют углеводороды с образованием формальдегида, ПАН и других опасных токсичных продуктов. Взаимодействие NO с толуолом ведет к образованию нитрофенолов- высоко токсичных веществ

Влияние оксидов серы и азота на атмосферу

Оксиды азота и серы вызывают закисление осадков. Уровень pH осадков в естественных условиях равен 5, благодаря присутствию в атмосфере углекислого газа и угольной кислоты. Дожди с меньшими значениями pH называют кислыми. Из всего количества кислот, выпавших с дождями над территорией Центральной Европы, в среднем 2/3 приходится на серную кислоты, 1/3 на азотную. Локально это соотношение может меняться. Оксиды могут значительно снижать pH осадков при ежегодных техногенных выпадениях соединений серы, которые достигают 2 т/км^2 и азота - до 1 т/км^2 .

Оксиды техногенного происхождения способны к дальнему переносу, к длительному сохранению в атмосфере. Таким образом загрязнение оксидами серы и азота из локального превращается в региональное и постепенно становится глобальным. За счет дальнего переноса оксидов серы и азота за период 1979-1989 в промышленных странах Западной Европы pH осадков в среднем достиг 4,3-4,1, в ряде случаев 4,0.

Атмосфера способна к самоочищению от оксидов за счет их выпадения с осадками, адсорбции газами, гравитационного осаждения аэрозолями, поглощения растениями. Скорость самоочищения довольно велика. В обычных условиях оксиды серы, например, существуют в атмосфере от 2 до 10-15 суток. В дождливую погоду они сохраняются не более 1 часа. NO_2 живет в атмосфере около 3 дней.

Влияние кислых осадков на растения

Загрязняющие вещества атмосферы оказывают на растительный покров как прямое, так и косвенное действие - через почву, через воду. В полной мере эти механизмы действуют и в отношении кислотных выпадений.

Под влиянием кислых осадков происходят нарушения роста и развития как культурных, так и природных растений. Первые симптомы поражения лесной растительности проявляются в пожелтении хвои, листьев, могут страдать и стволы деревьев. Например, SO_2 в количестве до 50 мкг/м^3 вызывает частичное повреждение хвои, а при 100 мкг/м^3 может происходить потеря 75% прироста. При среднегодовом содержании сульфатов в атмосфере 250 мкг/м^3 наступает гибель деревьев.

Проблему усыхания и гибели леса под влиянием загрязнения нельзя считать совершенно новой. Подобное отмечалось в Англии еще в XVI веке вокруг заводов, работающих на каменном угле. Болезни и гибель лесов были зарегистрированы в Германии (Рур) в 1841 г. Еще в 1871 году немецкий лесовод Штекгард А. установил, что повреждение леса вызывает серная кислота, которая образуется из сернистого ангидрида газовых выбросов заводов. Термин "кислые дожди" впервые применил англий-

ский химик Р.Смит, который изучал токсичные выбросы оксидов серы в окрестностях Манчестера.

Более 1 млн га лесов в Европе несут потери от кислых дождей. Поступление кислот в лесные экосистемы в Европе превысило естественный уровень более, чем в 100 раз. За последние годы в странах Центральной и Западной Европы (Германия, Австрия, Чехия, Польша) значительно ухудшилось состояние лесов на общей площади более 6 млн га. В ФРГ ухудшение леса в 1986 году наблюдалось на 52% их площадей. В Польше за 1980-1985 г площадь поврежденных лесов возросла почти в 1,5 раза. В Австрии повреждено 31% лесов. В силу того, что растения меняют свое состояние под влиянием поллютантов довольно быстро, это явление можно использовать для индикации состояния воздуха по состоянию растений. В этом состоит суть одного из видов биоиндикации.

Биоиндикация- метод оценки состояния окружающей среды

Растения чутко реагируют на состояния окружающей среды, в том числе атмосферы, т.к. они осуществляют газообмен в десятки раз более интенсивно, чем человек и животные, обладают большей чувствительностью и стабильностью реакции на внешние факторы.

Для биоиндикации состояния окружающей среды предложено использовать чувствительными к загрязнению видами растений. Это плевел многоцветковый, ель обыкновенная, тополь пирамидальный, некоторые травяные культуры.

Часто анализируют листья высших растений. Реже используют для анализа кору хвойных и лиственных деревьев, в которых измеряют электропроводность, уровень pH, содержание серы, тяжелых металлов, фтора. Проводят визуальную индикацию изменения состояния ассимилирующих органов: хлороз, некроз, продолжительность жизни хвои, листьев, размеры ассимилирующих органов, их массу, образование побегов. Измеряют также изменение активности некоторых ферментов (например, пероксидазы или нитратредуктазы), как показателя адаптации растений к воздействию токсикантов. Эти индикаторы ценны тем, что действуют в то время, когда визуальных признаков повреждения у растений еще нет.

Осложняет использование метода высокая вариабельность результатов, что требует большого числа повторностей. Состав растений зависит от сезона, от степени повреждения растений, от погодных условий.

Чувствительность к загрязнению зависит от видовой принадлежности растений. Наиболее чувствительны низшие формы растений, лишайники. На основе этого развивается специальное направление биоиндикации- лихеоиндикация.

Лихеоиндикация загрязнения атмосферы оксидами серы

Несмотря на то, что на высокую чувствительность лишайников к загрязнению впервые обратил внимание ученый из Великобритании Л.Гриндон еще в 1859 г, широкое их использование как индикаторов состояния окружающей среды началось только в 60-годах XX-го века. Метод лихеоиндикационного картирования загрязнения атмосферы воздуха был разработан в Эстонии в начале 60-х годов. Одновременно этот метод разрабатывался и стал использоваться в Канаде.

SO₃ и SO₂ проникают из атмосферы и аккумулируются в клетках слоевища лишайников в форме сульфатов. Лишайники проявляют зависимость от загрязнения атмосферы не только серным ангидридом, они позволяют регистрировать и другие техногенные аномалии. Выявлена корреляция между состав лишайниковых популяций и составом аэрозольных выбросов.

При лихеоиндикации о загрязнении атмосферы судят по изменению видового разнообразия лишайников, по степени покрытия ими стволов деревьев, по содержанию поллютантов в массе слоевища лишайников. Часто используется способ искусственной трансплантации здоровых слоевищ лишайников в зонах загрязнения. По степени повреждения их за определенное время и в зависимости от расстояния можно рассчитывать степень загрязнения атмосферы. Особая ценность метода в том, что он позволяет установить очень низкий уровень загрязнения. Содержание поллютантов в течение года меняется. Оно максимально в зимне-весенний период, в 4-10 раз ниже летом.

С помощью лихеоиндикации осуществляется оценка загрязнения воздуха не только оксидами серы, а и другими веществами (их более 20), в том числе металлами, радионуклидами. Разработаны шкалы для таких оценок. Чаще всего используются эпифитные лишайники *Hypogymnia physodes* и *Parmelia sulcata*.

Фоновый уровень содержания серы в лишайниках составляет 0,05-0,097% сухого вещества, летальные уровни для лишайников 0,20-0,30%. За ПДК сернистого ангидрида в воздухе принимается 50 мкг/м³.

Результаты обследования состояния лишайников обычно наносят на карту. Установлено, что на сильно загрязненных участках формируются лишайниковые пустоши. По мере удаления от источника наблюдается увеличение разнообразия лишайников за счет появления более чувствительных видов.

Метод позволяет по содержанию серы в лишайниках расчетным путем определить объем выпадений серы (таблица 16).

Таблица 16. Расчетный уровень содержания серы в атмосферном воздухе по содержанию серы в лишайниках Беларуси (Бусько и др., 1995)

Уровни накопления серы в лишайниках	Уровни загрязнения	Концентрация серы в лишайниках, %	Расчетный уровень содержания соединений серы в воздухе, мкм/м ³
1	Минимальный	< 0,12	< 2
2	Слабый	0,13-0,15	5-15
3	Средний	0,16-0,20	20-35
4	Повышенный	0.21-0,25	40-55
5	Максимальный	> 0,26	> 60

Влияние оксидов сера и азота на гидросферу

Вода гидросферы составляет 0,03% массы всего земного шара и 8% массы земной коры. Подавляющая часть воды планеты находится в океанах. Океаны занимают 71% всей поверхности земного шара. Гидросферу характеризуют также поверхностные воды рек, озер, а также грунтовые воды. Водный поток в отличие от воздушного часто однонаправлен. Водный поток переносит вещества в растворенном и взвешенном состоянии (твердый и жидкий сток). Показатели состава и свойств вод: рН, минерализованность, ионный состав, состав взвешенных веществ, электропроводность, показатели биотестирования. Загрязнение оксидами серы и азота проявляется чаще всего в замкнутых водоемах.

Загрязняющие воды сульфаты и нитраты, поступающие в составе выбросов, вступают во взаимодействие с жидкими и твердыми компонентами вод. Взаимодействие сульфатов и нитратов с жидкой фракцией природных вод приводит к закислению. С кислыми осадками связано снижение рН некоторых Скандинавских озер. В природных водах действуют механизмы снижения кислотного воздействия: в жидкой фазе- это буферные системы растворенных веществ, в гетерогенной системе- взаимодействие с твердыми фазами на границе раздела фаз. Взаимодействие происходит в результате реакций сорбции-десорбции, ионного обмена, осаждения-растворения. Возможно осаждение сульфатов со взвесями и удаление из вод.

Влияние кислых осадков на почву

Кислые осадки могут вызывать снижение рН почвенного раствора. Они обуславливают изменение структуры кислотности в верхних горизонтах почв, а именно повышение вклада минеральных источников ки-

слотности по сравнению с органическими. Кислые осадки снижают насыщенность почв основаниями, способствуют выносу ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} из почвенного поглощающего комплекса.

Подкисление сопровождается повышением растворимости соединений металлов, в результате содержание их в растворе может возрасти до токсичных уровней.

Кислые осадки ведут к повышению подвижности ионов железа и алюминия. В этих условиях происходит переход части окристаллизованных форм оксидов железа в аморфные. Процесс закисления почв сопровождается снижением окислительно-восстановительного потенциала.

В почвенном растворе может измениться соотношение ионов. В частности, в растворе кислых почв не только повышается количество алюминия, но и увеличивается доля свободных ионов, более токсичных, чем связанные.

Изменение кислотно-основных условий влияет на состояние коллоидов амфолитоидной природы, к которым относятся протеины, гидроксиды железа и алюминия. В силу изменения заряда поглощательная способность этих компонентов почвы в отношении катионов и анионов меняется. При подкислении почв поглощение загрязняющих веществ в катионной форме снижается, а в анионной форме увеличивается.

Закисление ведет к угнетению биоты. Наблюдается снижение общей численности микроорганизмов, снижение интенсивности дыхания, нарушение цикла азота. Прежде всего страдают нитрифицирующие и аммонифицирующие микроорганизмы. Грибы более устойчивы, поэтому их доля в микробоценозе возрастает.

Под влиянием кислых осадков происходит снижение скорости деструкции растительных остатков, снижение скорости минерализации гумуса, повышение количества фульвокислот и агрегации гуминовых кислот, уменьшение содержания водорастворимых органических веществ, изменение элементного состава гумусовых кислот.

В почвах действуют механизмы сопротивления воздействию кислых осадков. Явление кислотно-основной буферности почв открыто давно. Ранние работы в этой области были посвящены преимущественно исследованию механизмов буферности почв в связи с расчетами доз извести, необходимой для нейтрализации избыточной кислотности. В последние десятилетия интерес к этой проблеме возрос в связи с воздействием кислых осадков на почвы и экосистемы в ряде стран северного полушария.

Кислотно-основная буферность определяется как способность почвы противостоять изменению pH при добавлении кислоты или основания. В зависимости от свойств почв и диапазона значений pH буферные реакции

почвы обуславливают различные почвенные компоненты. Разработан ряд классификаций механизмов буферности почв.

При увеличении кислотной нагрузки происходит смена реакций, протекающих с участием протона кислотных выпадений. При наличии карбонатов кислотные выпадения растворяют их, при этом карбонаты переходят в бикарбонаты, в раствор поступает дополнительное количества ионов Ca^{2+} .

При отсутствии карбонатов протон вступает во взаимодействие с глинистыми минералами, при этом идет высвобождение из структур минералов катионов I и II групп. Эта область носит название силикатной области, она соответствует диапазону pH 5,0-6,2.

При более кислой реакции (pH 4,2-5,0) протон включается предположительно в реакции катионного обмена. В результате внедрения протона в ППК в почвенный раствор поступают обменные основания. При pH 3,0-4,2 действует так называемая алюминиевая область буферности, при этом происходит растворение алюмосодержащих минералов, освобождение мономеров Al^{3+} . При pH ниже 3,0 (3,0-2,5) происходит растворение свободных несиликатных форм железа и переход в раствор ионов Fe^{3+} .

5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СРЕД ОРГАНИЧЕСКИМИ ТОКСИКАНТАМИ

Экотоксиканты органического происхождения, к которым относятся полиароматические углеводороды, хлорорганические соединения, пестициды и другие, обладают в разной степени канцерогенной, тератогенной, иммунотоксической, эмбриотоксической, гепатотоксической, генотоксической, токсидермальной активностью и вызывают у людей широкий ряд опасных заболеваний. Содержания наиболее токсичных из них в объектах окружающей среды контролируют при экологическом мониторинге.

5.1. Загрязнение полиароматическими углеводородами

Полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) относятся к сильным канцерогенам. Токсические свойства связаны с их строением. Полициклические ароматические углеводороды - органические вещества, основные элементы которых - углерод и водород, образуют бензольные кольца, незамещенные или замещенные, способные полимеризоваться. Для них характерна высокая устойчивость.

К группе ПАУ относятся сотни химических веществ. Окружающую среду загрязняют нафталин, антрацен, фенантрен, флуорантен, бенз(а)антрацен, хризен, пирен, бензапирен, дибензантрацен, бензпирен, бензфлуорантен и другие.

Среди незамещенных ПАУ наиболее токсичны соединения с четырьмя или пятью кольцами, из них бенз(а)пирен (БП), бенз(ghi)перилен (БПЛ), бенз(b)флуорантен. Среди замещенных сильным канцерогенным действием обладают метилзамещенные, например, 5-метилхризен. Высокотоксичными являются нитро-ПАУ, например, динитропирен.

Уровни суммарного содержания ПАУ в загрязненных почвах колеблются от единиц до сотен и даже тысяч (2000-4000) мкг/кг почвы. Минимальное содержание бенз(а)пирена в почве, при котором повышается его содержание в растениях, измеряется величинами 50-100 мкг/кг почвы. ПДК БП в почве составляет 200 мкг/кг.

Антропогенные источники выбрасывают более 5000 т 3,4 бенз(а)пирена. Бенз(а)пирен в 70-80% случаев занимает первое место среди веществ, с которыми связано высокое загрязнение городов.

Поступают ПАУ в окружающую среду с отходами транспорта, энергетики, в меньшей степени промышленности. Образуются ПАУ при сгорании бензина, нефтепродуктов, угля, газа, битумов, древесины. Содержатся они в сажевых выбросах ТЭЦ и любых тепловых агрегатов. Поступают ПАУ в атмосферу в форме частиц сажи (продукта неполного сгорания топлива), в адсорбированном состоянии на поверхности твердых час-

тиц (оксидов или солей металлов) Газообразные ПАУ в атмосфере сорбируются на частицах пыли.

Транспорт-главный источник загрязнения ПАУ. ПАУ содержатся в газовых выбросах автотранспорта, авиации, железнодорожного транспорта. В выхлопных газах двигателей внутреннего сгорания преобладают незамещенные ПАУ, а также нитро ПАУ.

ПАУ входят в состав отходов коксохимических, нефтеперегонных заводов и нефтепромыслов. Образуются при получении смол высокотемпературной переработкой угля, сланцев, торфа, при крекинге нефти.

Для характеристики загрязнения окружающей среды ПАУ используют данные о загрязнении снега. ПАУ концентрируются обычно в снеговой пыли, а не в растворимой фракции ПДК ПАУ для снеговой воды 5 нг/л. Установлено накопление ПАУ в снеговом покрове вокруг ТЭЦ, металлургических комбинатов.

Самоочищение почвы от полиароматических углеводородов возможно за счет естественных биотических и абиотических процессов их трансформации, деградации и миграции. Основные из этих процессов следующие: а) окисление ПАУ под влиянием солнечного света (фотолиз) и кислорода воздуха. При окислении происходит частичное разрушение молекулы ПАУ. Возможно искусственное очищение почв, загрязненных ПАУ, путем окисления их при облучении ультрафиолетовыми лучами, процесс усиливается в присутствии окислителей, например, перекиси водорода; б) химическое разложение, например, щелочами; в) микробиологическая деструкция (биodeградация), осуществляется микроорганизмами, которые используют ПАУ как источник питания; г) сорбция почвой; д) поглощение корнями растений; е) вынос из почв с водными потоками.

Способность к самоочищению природных сред от ПАУ зависит от свойств ПАУ, свойств почв (и/или вод), от температуры, влажности, микробиологической активности. Убытие ПАУ в окружающей среде ПАУ идет по экспоненте. Как правило, в первый период после поступления ПАУ в почву их содержание сначала снижается относительно быстро. Далее скорость разложения ПАУ падает, она увеличивается при их повторном внесении. Скорость деградации ПАУ выше в теплое время года.

В воде ПАУ менее устойчивы, чем в почве. Есть данные о том, что период полуразложения БП в воде колеблется от нескольких часов до суток. Время сохранения БП в почве измеряется 4-24 месяцами. Устойчивость ПАУ в почве связана с закреплением их почвенными компонентами.

5.2. Загрязнение полихлорбифенилами

Полихлорированные бифенилы (ПХБ)- это хлор- производные предельных углеводородов. Молекула их содержит два бензольных кольца, в которых атомы водорода полностью или частично замещены на хлор. В молекуле ПХБ возможно замещение хлором в десяти положениях, что обеспечивает существование 209 индивидуальных соединений. Промышленные продукты этого состава называются Арохлор, Фенохлор, Хлорофен, Канехлор, Совол,

Степень токсичности ПХБ связана с положением атомов хлора в молекуле, наиболее опасны полихлорированные дибензо-п-диоксины (ПХДД) и им сопутствующие дибензофураны (ПХДФ), особенно опасен 2,3,7,8 тетрахлорбензопарадиоксин.

ПХБ оказывают на живые организмы канцерогенное, мутагенное действие, вызывают нарушение генного аппарата. ПХБ способны растворяться в жирах (то есть они липофильные). Опасность ПХБ для живых организмов обусловлена их устойчивостью (то есть они персистентные) и медленным выведением из организма.

Широкое применение в мире ПХБ началось с начала 30-х годов XX-го века. Загрязнение ПХБ стало реальной экологической угрозой в результате активного производства хлорсодержащих продуктов. В настоящее время их произведено более 1 млн тонн.

Загрязнение окружающей среды ПХБ сопровождается многие производства, особенно те, которые связаны с процессами неполного сгорания органических веществ. Основные техногенные источники поступления ПХБ в окружающую среду: а) энергетика, сжигание топлива, ТЭЦ, cremатории; б) транспорт (выхлопные газы автомобилей); в) промышленность. Эти источники ПХБ называют первичными. К вторичным источникам относятся свалки, продукты биоразложения отходов, субстратов свалок и компостов, продукты сжигания мусора, отходов, иловый материал полей орошения.

Загрязняют окружающую среду отходы разных отраслей промышленности: целлюлозно-бумажное производство, кабельное производство, алюминиевые заводы, металлургические заводы по переработке железных руд, по производству стекла и керамики, предприятия по переработке древесины. Из всех видов промышленности наиболее опасными являются те, которые связаны с производством хлорсодержащих продуктов. Опасными источниками отходов ПХДД / ПХДФ являются производства таких веществ, как полихлорпропилен, 2,4,6, трихлорфенол, трихлорбензол, п- и -о-хлоранил, карбол-виолет, виолет голубой-23, голубой 106 и др.

Загрязняют среду производства, сопровождающиеся использованием растворов электролизных процессов. Содержатся ПХБ в отходах элек-

тронной и радиопромышленности, где для обезжиривания поверхностей используют хлорорганические растворители. ПХБ содержатся в выбросах печей сжигания галогенсодержащих и бытовых отходов.

Значительные количества ПХБ поступают в окружающую среду в составе трансформаторных масел, смазок, пластификаторов. Для всего живого опасны не только сами ПХБ, но и продукты их сжигания.

В почву ПХБ поступают непосредственно из источника загрязнения и через атмосферу. Средние уровни содержания ПХБ в почвах : $2 \cdot 10^{-7}$ мг/кг в почвах, в водах $2 \cdot 10^{-5} - 10^{-6}$ мг/л. При содержании ПХБ в почве > 1 мкг/кг 3-10% их концентрируется в корнях растений, в наземных частях растений -0,3-1%. Наибольшая концентрация ПХБ обнаруживается в корнеплодах.

С экологической точки зрения важны свойства ПХБ: низкая летучесть, малая растворимость в воде, высокая сорбционная способность. Благодаря этим свойствам ПХБ концентрируются в почве, прочно связываются почвенными компонентами, мигрируют слабо и долгое время сохраняются в верхних слоях почвы. Органические растворители, нефтепродукты, другие вещества, присутствующие вместе с ПХБ, могут увеличивать их мобильность в почвах. Период полураспада ПХБ в почве колеблется от 5-8- до 10-12 лет и зависит от климатических условий, типа почв и других свойств почвы.

Основные способы детоксикации ПХБ в объектов окружающей среды:

1. Очистка вод с помощью порошкообразных сорбентов, активированного угля, которые могут удалить до 90% диоксинов, преимущественно их ди- и тетра- изомеры.

2. Фотолитическое разложение под влиянием солнечного света или ультрафиолетового облучения. Катализируют разложение оливковое масло, этилолеат, полупроводниковые материалы: двуокись олова, трехокись вольфрама, сульфид кадмия, окись цинка, окись титана;

3. Химическая деструкция (дехлорирование) под влиянием различных химических веществ:

а) растворов щелочей и полиэтиленгликоля, диметилсульфоксида (они могут снизить содержание диоксинов в почвах в 40-50 раз);

б) четвертичных аммониевых солей поверхностно-активных соединений, таких как ацетилпиридин, бензалконий хлориды (возможно разложение 50-60% ПХБ).

4. Сжигание. До настоящего времени сжигание считали самым эффективным способом уничтожения отходов, содержащих диоксины. Но при этом полностью уничтожается верхний слой почвы.

5. Микробиологическая деструкция. Известен ряд микроорганизмов, способных разрушать диоксины, снижая их количество за 90 дней на 4-5 %.

6. Имеется положительный опыт детоксикации почв, загрязненных ПХБ, внесением препаратов гумусовых кислот, выделенных из торфа. Они активизируют процессы дехлорирования, окисления, гидроксилирования, микробиологической деструкции ПХБ. Возможно, что токсиканты концентрируются на гумусовых веществах, где повышена микробиологическая активность.

5.3. Загрязнение поверхностно- активными веществами

Поверхностно-активные вещества (ПАВ) - вещества , которые используются в промышленности и в быту как моющие средства, загрязняют окружающую среду с отходами коммунально-бытовой деятельности. В состав ПАВ обычно входят одна или несколько групп поверхностно-активных агентов и несколько связывающих центров. Эти группы снижают поверхностное натяжение жидкости, в которой они растворяются, образуют стабильную эмульсию с частицами удаляемых веществ, снижают жесткость воды. ПАВ по составу обычно делятся на три группы: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные. Примером анионоактивных может служить алкилбензосульфат или линейный алкилсульфонат. Препарат содержит в своем составе полярную гидрофильную группу SO_3 и гидрофобный органический радикал. Примером катионоактивных ПАВ являются четвертичные аммонийные соли, содержащие углеводородные радикалы, в том числе ароматические, а также галоген или кислотную группу. Примером неионогенных ПАВ могут служить бензолпроизводные, содержащие в качестве радикалов различные предельные углеводороды.

В состав ПАВ входят также связывающие компоненты. Они могут взаимодействовать с ионами кальция и магния, присутствующими в виде солей в жесткой воде, а также в составе твердых веществ. Наиболее распространено использование в качестве связывающих компонентов смеси полифосфатов с триполифосфатом натрия.

ПАВ загрязняют природные воды. Они образуют на поверхности воды пленку, которая препятствует газообмену между водой и атмосферой, что снижает насыщенность воды кислородом. Фосфаты, входящие в состав ПАВ, могут вызывать эвтрофикацию водоемов, усиливая рост водных растений.

Способы очистки вод от ПАВ разрабатываются.

5.4. Загрязнение пестицидами

Пестициды (биоциды)- это химические вещества, предназначенные для уничтожения вредных живых организмов, главным образом вредителей сельского хозяйства. Среди них выделяют гербициды, фунгициды, инсектициды, зооциды, бактерициды, нематоциды. К пестицидам относятся также дефолианты.

Мировой ассортимент пестицидов насчитывает более 100 тысяч наименований на основе более, чем 700 химических веществ органической и неорганической природы. Годовое производство пестицидов превышает 2 млн т.

Уничтожая вредителей сельского хозяйства, пестициды снижают засоренность полей на 70-95%, потери урожая и затраты в сельском хозяйстве в 2-3 раза.

Остаточные количества пестицидов распространяются в окружающей среде, оказывают токсическое действие на ее компоненты.

Наиболее широкое распространение получили гербициды, препараты для борьбы с сорными растениями. Гербициды влияют на интенсивность и направленность обменных процессов в растениях, на их биологическую ценность и содержание различных питательных веществ.

Например, гербицид прометрин нарушает азотный обмен у бобовых растений. Негативный эффект проявляется в уменьшении массы растений и активности нитрогеназного комплекса, осуществляющего фиксацию атмосферного азота. Даже невысокая доза прометрина, 1,5 мг/кг, ингибирует нитрогеназу. Концентрация 3 мг/кг опасна, так как при этом симбиотическая система часто не функционирует, что ведет к снижению содержания азота в растении. Эффект различен через 1 и через 2 месяца после всходов (таблица 17).

Таблица 17. Влияние прометрина на усвоение азота соей (Пароменская, 1985)

Вариант	Общий азот		Минеральный азот		Азот атмосферы	
	1	2	1	2	1	2
контроль	1493	100	386	100	1107	100
прометрин, 1,5 мг/кг	1092	73	390	101	701	630
прометрин, 3,0 мг/кг	304	20	338	88	0	0

На долю пестицидов приходится около 0,2 % от общего количества загрязняющих веществ. Хотя эта доля мала, но опасна высокая биологическая активность пестицидов. Пестициды влияют на все звенья системы почва- корма- животное- животноводческая продукция-человек. Помимо прямого действия, они могут создавать метаболиты, значение которых

для всего живого еще не полностью известно. Сохраняясь в почве, они могут оказываться в составе продуктов. Критерием гигиенической оценки пищевых продуктов должны служить уровни остаточных пестицидов.

Устойчивы в окружающей среде инсектициды. Инсектициды- препараты для уничтожения насекомых и клещей. Самые сильные из них : ДДТ (дихлордифенил трихлорметилметан, гексахлоран, ГХЦГ (гексахлорциклогексан).

Массовое производство ДДТ началось после 1945 года и достигло максимума к 1965 г. В 80-е годы использование его в мире стабилизировалось и составляло 100 тыс т/год. Долгое время основными потребителями препарата были страны, расположенные в умеренных широтах северного полушария. Широкое использование ДДТ привело к тому, что он стал одним из наиболее распространенных веществ, загрязняющих все природные среды. В 70-е годы развитые страны ввели строгие ограничения на использование ДДТ. Однако мировое потребление ДДТ изменилось незначительно, центр использования его переместился в развивающиеся страны.

Устойчивость биоцидов зависит от структуры веществ, входящих в их состав. Рассмотрим эту взаимосвязь на примере гербицидов. По масштабам производства и применения, по ассортименту и химическим свойствам различают несколько групп гербицидов.

а). Производные карбоновых кислот (уксусной, пропионовой, масляной, терефталевой, бензойной, валериановой кислот). Коммерческие препараты имеют другие названия. Например, широко применяется делапон - натриевая соль трихлоруксусной кислоты. Дактал- производное терефталевой кислоты. Амибен, дикамб- производные бензойной кислоты. Препараты хорошо растворимы в воде.

Действие их основано на том, что они нарушают нормальную дифференциацию тканей, белковый, углеводный, нуклеиновый обмен в растениях. Сила их действия зависит от замещений в структуре производных, особенно от фенильного и хлорфенильного радикалов. На сорбционные взаимодействия этих препаратов с почвой влияют метильные заместители.

б). Производные карбаминовой кислоты. Карбаминовая кислота - это неполный амид угольной кислоты, в котором одна гидроксильная группа замещена на аминогруппу. Токсичное действие возрастает при введении атома хлора в структуру гербицида.

в). Производные мочевины. Мочевина- полный амид угольной кислоты.

Гербицидное действие обусловлено ингибированием фотоллиза воды при фотосинтезе.

г). Амины- производные аммиака, в молекуле которых один или несколько атомов водорода замещены углеводородными радикалами.

д). Производные фенола, например, феноламины- ароматические соединения с бензольным кольцом, имеющие гидроксильную группу, непосредственно связанную с углеродом ароматического ядра. Другим примером является карболовая кислота, гидроксильное производное бензола. Широко используются в качестве гербицидов нитрофенолы, хлорфенолы.

е). Гетероциклические соединения с одним гетероатомом в цикле. По биологической активности стоят на первом месте. Среди них есть инсектициды, фунгициды, гербициды, стимуляторы роста. Примерами могут быть пиридин, пиклорам, дипиридил.

ж). Шестичленные гетероциклы с двумя атомами азота, или диазины. Могут быть образованы разные структуры в зависимости от расположения атомов азота в кольце.

з). Шестичленные гектероциклы с тремя атомами азота, или триазины. Имеют разное расположение атомов азота в 6-членном кольце. К ним относятся симазин, атразин. Действие препарата зависит от заместителей при аминогруппах.

Поступая в почву, пестициды неизбежно оказываются в составе вод. Превращения пестицидов в окружающей среде зависят от их собственных свойств, от сочетания влияния природных условий: почвы, воды, воздуха. Пестициды в почве подвергаются различным превращениям (таблица 18)

Таблица 18. Превращения пестицидов в почве (Сова, 1985).

Факторы, определяющие начальную концентрацию пестицида в почве	Пути исчезновения пестицида, определяющие концентрацию пестицида в почве
Структура пестицидов Физические свойства Условия применения Тип почвы Климатические параметры Покровная культура	Сорбция Испарение Вымывание Транслокация Деструкция Микробиологические превращения

Соотношение между скоростями названных процессов разное. Сорбция почвой существенно влияет на сохранность в почве гербицида, его фитотоксичность. В то же время сорбированные формы менее доступны для химического, фотохимического, микробиологического разложения. Главнейшим фактором сорбции пестицида являются свойства самого препарата. Вклад его в общую дисперсию признака 42- 83%. Из свойств почв важны содержание гумуса, pH, ЕКО, гранулометрический состав.

Имеется опыт прогноза поведения пестицидов в зависимости от названных факторов. Эти прогнозы нередко строятся на основании экспертных оценок. При этом влияющим факторам присваивается определенное число баллов на основе представлений о их влиянии на превращения пестицидов. Один из таких примеров приведен в таблице 19.

Таблица 19. Классификация почв по способности сорбировать пестициды (Моложанова, 1985)

Класс	Баллы	Свойства почв			
		гумус. %	pH	сумма поглощенных оснований, мг-экв/100 г	фракция <0,01 мм, %
1	5	>8	5,0-6,0	>60	45-40
4	4	6-8	6,0-6,5	40-60	40-30
3	3	4-6	6,5-7,0	20-40	30-20
2	2	2-4	7,0-7,5	10-20	20-15
1	1	1-2	>7,5	<10	15-10

В зависимости от сорбционных свойств гербицидов прогнозируется их способность к миграции (таблица 20).

Таблица 20. Прогнозируемый уровень миграции пестицидов по почвенному профилю (Моложанова, 1985)

Пестицид	Коэффициент адсорбции	Максимальная глубина проникновения, см
ДДТ	0.7	5-10
ГХЦГ	0.6	10
Фозалон	0.4	20
Метафос	0.3	40
Хлорофос	0.2	60
Карбофос	0.1	70

Самоочищение биосферы от пестицидов

Самоочищение биосферы от пестицидов возможно абиотическим и биотическим путем. К абиотическим процессам относится разложения пестицидов вследствие гидролиза, окисления кислородом воздуха, растворения, термической и фотохимической деструкции до простейших нетоксичных веществ.

1) Гидролиз пестицидов ведет к образованию их гидроксипроизводных, не обладающих фитотоксичными свойствами. Гумусовые кислоты в этих процессах выполняют каталитическую роль, они повышают скорость разложения пестицида.

2) Фотохимическое превращение и разложение пестицидов происходит под действием энергии солнечного света. Фотолиз эффективен в регионах с высокой солнечной активностью.

3) Окисление пестицидов в водах возможно под влиянием перекиси водорода. H_2O_2 - неотъемлемая часть природных вод. Она образуется преимущественно биохимическим путем диатомовыми и зелеными водорослями. Возможно образование ее как промежуточного продукта при фотохимических и каталитических реакциях окисления органических веществ. Содержание H_2O_2 в природных водах может достигать 10^{-5} моль/л. Перекись водорода может играть ведущую роль в окислительной деструкции хлор- и фосфор-органических соединений, ГХЦГ, ДДТ, ПХБ, нефтепродуктов, соединений азота, фенола, тиосоединений. Эффект состоит в том, что на свету происходит фотолиз H_2O_2 , в результате образуются гидроксильные радикалы, которые взаимодействуют с органическими компонентами природных вод, образуя малореакционные соединения.

Разложение пестицидов микроорганизмами зависит от температуры, влажности, pH, гранулометрического состава, биологической активности почв, обеспеченности почв питательным субстратом, плотности и разнообразия микробного населения почв. Большинство пестицидов может быть разложено микроорганизмами, но время для этого требуется разное.

Проявляются как общие, так и специфические особенности влияния разных факторов на деструкцию пестицидов. Активность как химического, так и биологического разложения растет с увеличением температуры до определенного предела. Влажность влияет и на ход процессов гидролиза, и на разложение микроорганизмами. Уровень pH влияет как на активность микроорганизмов, так и на изменение сорбционных свойств почв. Сорбция влияет не только на сохранность гербицида, но и на его фитотоксичность. Сорбированные формы более устойчивы, менее доступны для химического, фотохимического, микробиологического разложения. В тяжелых почвах разложение пестицидов, как правило, идет труднее.

Под влиянием микроорганизмов происходит или полное разложение пестицида или частичное разрушение связей в молекуле, отщепление отдельных фрагментов, распад кольца и алифатических структур с образованием промежуточных продуктов.

Устойчивость пестицидов в почве - в значительной мере функция свойств самого пестицида. По способности разлагаться пестициды делят на группы с разным характерным временем сохранения в почве:

1) продолжительного периода сохранения (18 месяцев и более). К ним относится большинство хлорорганических пестицидов.

2) стойкие в течение 18 месяцев (производные мочевины, пиклорам, симазин).

3) сохраняющиеся до 12 месяцев: производные бензойных кислот.

4) сохраняющиеся в почве до 6 месяцев: нитроанилины.

5) сохраняются более 3 месяцев: производные карбаминовой кислоты, алифатические карбоновые кислоты, фосфорорганические соединения.

Подобное деление носит относительный характер, так как скорость разложения пестицидов зависит от физико-химических свойств почв, от температуры, влажности. Например, стойкие пестициды, такие как симазин или ГХЦГ, при жарком и влажном климате могут быть разложены за 5-6 месяцев, в менее благоприятных условиях сохраняются до 2-3 лет. При температуре близкой к 5°C разложение не происходит, при температуре 15- 35 ° С и влажности 20-75% устойчивость линейно зависит от влажности и температуры. Высокая сорбционная способность почв снижает скорость деструкции пестицидов.

5.5. Загрязнение нефтями и нефтепродуктами.

Нефть- это жидкое полезное ископаемое. Залегаает под землей на большой глубине в пористых или трещиноватых горных породах. Обязательными спутниками нефти являются газ и поровые воды. Образование нефти связано с разложением древних органических остатков, преимущественно растительных. Впервые идея о растительном происхождении нефти была высказана М.В. Ломоносовым.

Россия по запасам нефти занимает одно из первых мест в мире. Запасы ее сосредоточены главным образом между Волгой и Уралом, на Северном Кавказе, в Западной и Восточной Сибири, на Сахалине.

Добывают нефть преимущественно из скважин с помощью глубинных насосов, при регулируемом естественном фонтанировании, путем вытеснения сжатым воздухом или нагнетания воды в нефтяные пласты. Ежегодно в мире добывается свыше 2,5 млрд т сырой нефти. Потери составляют около 50 млн т/год. Загрязнение природной среды происходит при добыче (разливы или выбросы пластовой жидкости), при транспортировке, переработке и использовании нефти. В результате загрязнения большие площади оказываются непригодными для хозяйственного использования. Последствия загрязнения экосистемы нефтью и нефтепродуктами обусловлены ее свойствами.

Как природное химическое вещество, нефть- это раствор органических соединений сложного состава. В составе нефти обнаружено более 450 различных веществ, в основном это парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды. В углеводородах растворены высокомолекулярные смолисто-асфальтеновые вещества и низкомолекулярные органи-

ческие вещества. В нефти содержатся и неорганические вещества: вода, соли, сероводород, соединения металлов и неметаллов. Элементный состав : С, Н, S, N, макро и микроэлементы.

Соотношение компонентов, входящих в нефть, определяют ее состав, тип, физические свойства. Нефть в природе разнообразна по фазовому состоянию, по химическому составу, по внешнему виду, по химическим и физическим свойствам. По физическому состоянию- это маслянистая жидкость. По внешнему виду различается по цвету (от почти бесцветной до темнокоричневой) и вязкости (от подвижной до густой). На все свойства сильно влияет удельный вес, который варьирует от 0,80 до 0,95. Нефти с большим удельным весом (до 1,04) редки.

В состав нефти входят следующие группы углеводородов : алифатические (метановые), циклические насыщенные (нафтеновые), циклические ненасыщенные (ароматические). Имеются также смешанные (гибридные) углеводороды: метано-нафтеновые, нафтеново-ароматические.

Нефть с преобладанием метановых углеводородов относится к метановому типу. Среди метановых углеводородов имеются газообразные, жидкие и твердые. Газообразные (метан, этан, бутан и др) растворены в жидких углеводородах и выделяются при изменении давления. Твердые высокомолекулярные углеводороды (парафины) также находятся в растворенном состоянии. Среди метановых разновидностей нефти выделяются высокопарафинистые (парафина более 6%), парафинистые(1,5-6 %), малопарафинистые (менее 1,5%).

Нафтеновые углеводороды присутствуют во всех типах нефти, но преобладают редко.

Среди ароматических углеводородов различают низко и высокомолекулярные. Как правило, преобладают низкомолекулярные структуры (бензол, толуол, ксилол, нафталены). В подчиненном положении - гомологи 3-6 кольчатых углеводороды (ПАУ). В некоторых разновидностях нефтей содержатся в значительных количествах 3,4 бенз(а)пирен и другие канцерогенные углеводороды.

Высокомолекулярные ароматические структуры, представлены смолами и асфальтенами. Смолы- вязкие вещества, асфальтены-твердые. Те и другие растворены в жидких углеводородах. Высокое содержание смол и асфальтенов ведет к увеличению удельного веса и вязкости нефтей.

Существенное значение имеет содержание серы в нефти. Кроме элементарной серы, в ней присутствуют сернистые соединения (меркаптаны, сульфиды, тиофаны), придающие нефти специфический запах. Присутствие сернистых соединений увеличивает токсичность нефти. По содержанию серы нефть бывает малосерной (менее 0,5%), сернистой (0,5-2,0%), высокосерной (более 2,0).

Нефть разделяется на фракции по температуре кипения смесей различных углеводородов (таблица 21).

Таблица 21. Классификация нефти по составу и свойствам (по А.Ф.Добрянскому, 1985)

Свойства нефти	Классы нефти			
	Ароматические, нафтеновые	нафтеновые ароматические	метано-нафтеново-ароматические	Метано-нафтеновые
Удельный вес при 20 °С	0.90-0.95	0.87-0.91	0.83-0.87	0.80-0.83
Вязкость При 50° С	2-10	1-3	1-2	1-1.5
Групповой состав				
метановые	0-10	5-20	20-40	40-55
нафтеновые	46-60	50-60	45-60	35-45
ароматические	35-55	20-40	10-25	5-10
Выход бензиновых фракций при 200 °С	5-15	10-25	25-35	30-45

Важное свойство нефти и нефтепродуктов - их растворимость в воде. Она зависит от свойств нефти и температуры. Растворимость углеводородов в воде снижается от низко- к высокомолекулярным. Нефть и нефтепродукты при комнатной температуре и при более низких температурах в воде практически не растворяются.

Из нефти получают несколько тысяч различных нефтепродуктов. Нефтепродукты - это товарная сырая нефть, прошедшая первичную подготовку на промысле, и продукты переработки нефти, используемые в различных видах хозяйственной деятельности: авиационные и автомобильные бензины, реактивные, тракторные, осветительные керосины, дизельное топливо, мазуты, растворители, смазочные масла, гудроны, нефтяные битумы и прочие нефтепродукты (парафин, нефтяной кокс, присадки, нефтяные кислоты и другие).

Нефтепродукты состоят из тех же компонентов сырой нефти, отделенных друг от друга и полученных путем термokatалитических химических реакций.

Важно различать среди нефтепродуктов прежде всего две группы: легкого состава (бензин, керосин, дизельное топливо, конденсат) и тяжелого состава (мазут, смазочные масла, битумы).

Топлива- это жидкие углеводороды. Они различаются по температуре кипения: начало кипения 200°С- бензины (авиационные, автомобильные топлива), 200°-300° керосины, лигроины (тракторные, реактивные

топлива, более 300°- мазуты, газойли (котельные, газотурбинные топлива).

Нефтяные битумы- это твердые продукты. Они применяются в строительстве, при производстве изоляции, резины.

Нефть и нефтепродукты хорошо растворяются в малополярных органических растворителях. Практически все нефтяные компоненты полностью растворимы в гексане, бензоле, хлороформе, диэтиловом эфире, сероуглероде, четыреххлористом углероде. Неполярные органические растворители- патролейный эфир, гексан растворяют всю углеводородную часть нефти, но не растворяют входящие в ее состав асфальтены и высокомолекулярные смолы. Поскольку содержание асфальтенов в нефти обычно мало (1-2%), то этими растворителями пользуются для диагностики загрязнения: они не растворяют полярные органические соединения, не имеющие отношения к нефти и нефтепродуктам.

Возможные источники и очаги загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами

Нефть и нефтепродукты рассеиваются в окружающей среде повсеместно, так как в современном мире нет такой области хозяйственной деятельности человека, где бы они не использовались. Актуальное значение имеет импактное загрязнение ими природных сред.

Главные потенциальные источники загрязнения природной среды нефтью и нефтепродуктами- это нефтепромыслы, нефтеперерабатывающие предприятия, нефтехранилища, наземный и водный транспорт, перевозящий нефтепродукты.

Наиболее распространенный и наименее управляемый источник загрязнения- это нефтепроводы, по которым перекачивают сырую и товарную нефть, а также различные жидкие нефтепродукты. Нефтепроводы густой сетью располагаются в районах нефтедобычи. Аварии нефтепроводов часто происходят вблизи рек, по которым нефть разносится на большие расстояния.

На территории нефтепромыслов главными источниками загрязнения являются эксплуатационные разведочные скважины, из которых происходят аварийные выбросы, на отдельных промыслах число таких скважин достигает нескольких сот. На нефтепромыслах имеются и другие источники загрязнения: трубопроводы, сборные пункты, хранилища, пункты подготовки нефти.

Нефтеперерабатывающие предприятия и нефтехранилища - локальные источники загрязнения. Единовременные выбросы на почву относительно невелики, но их постоянное действие создает вокруг источника значительный ареал устойчивого загрязнения. Например, нефтеперерабатывающий завод производительностью 12 млн т нефти только

через предохранительные клапаны на технологических установках выбрасывает в атмосферу около 100 т углеводородов в сутки.

Формы нахождения нефти и нефтепродуктов в почвах

В почвах нефть и нефтепродукты находятся в основном в следующих формах:

- в пористой среде в парообразном и жидком легко подвижном состоянии, в свободной или растворенной водной или водно-эмульсионной фазе;

- в пористой среде и трещинах в свободном неподвижном состоянии, играя роль вязкого или твердого цемента между частицами и агрегатами почвы, в сорбированном состоянии на частицах горной породы или почвы (в том числе на частицах органических веществ);

- в поверхностном слое почвы или грунта в виде плотной органо-минеральной пленки.

Как свободные, так и малоподвижные связанные формы нефтепродуктов относительно быстро отдают летучие фракции в атмосферу, а растворимые соединения - в воду.

Все вещества, входящие в состав нефти и нефтепродуктов, являются токсичными. Пропитывание нефтью почвенной массы приводит к изменениям химического состава, свойств и структуры почв. Прежде всего это сказывается на гумусовом горизонте: количество углерода в нем резко увеличивается, но ухудшается свойство почв как питательного субстрата для растений. Гидрофобные частицы нефти затрудняют поступление влаги к корням растений, что приводит к физиологическим изменениям последних. Продукты трансформации нефти изменяют состав почвенного гумуса. На первых стадиях загрязнения это относится, в основном, к липидным и кислотным компонентам. На дальнейших этапах увеличивается содержание нерастворимого гумина. В почвенном профиле возможно изменение окислительно-восстановительных условий, увеличение подвижности гумусовых компонентов и ряда микроэлементов.

Загрязнение нефтью приводит к резкому нарушению состояния почвенного микробиоценоза. Почвенные микроорганизмы отвечают на нефтяное загрязнение после кратковременного ингибирования повышением своей численности и усилением активности. Прежде всего это относится к углеводородоокисляющим микроорганизмам, количество которых резко возрастает по сравнению с незагрязненными почвами. Сообщество микроорганизмов в почве принимает неустойчивый характер. По мере разложения нефти в почве общее содержание микроорганизмов приближается к фоновым значениям, но количество нефтеокисляющих бактерий долго (например, в почвах южной тайги до 10-20 лет) значительно превышает те же группы в незагрязненных почвах.

Нефтяное загрязнение подавляет фотосинтетическую активность растительных организмов. Это сказывается прежде всего на развитии почвенных водорослей. В зависимости от дозы нефти и сохранности почвенного и растительного покрова наблюдалась разная реакция почвенных водорослей: от частичного угнетения и замены одних группировок другими до выпадения отдельных групп или полной гибели всей популяции. Меняется видовой состав водорослей. Загрязнение почв оказывает отрицательное влияние на почвенных животных, вызывая их массовое удаление.

Действие различных фракций нефти на живые организмы различно. Легкие фракции, богатые бензином, обладают повышенной токсичностью. Летучие фракции действуют на обитателей почвы сразу же после загрязнения. Но их действие кратковременно, так как они быстрее испаряются. За счет испарения из почвы удаляется от 20 до 40% легких фракций нефти, то есть происходит частичное самоочищение почв.

Тяжелые фракции нефти малоподвижны и могут создавать устойчивый очаг загрязнения, очищение природной среды от них протекает с трудом. Тяжелая нефть, богатая смолами, асфальтенами закупоривают поры и каналы, изменяет водно-физические свойства почв. Вследствие этого в почве нарушается влагообмен. Обволакивая корни растений, тяжелые фракции нефти снижают поступление влаги, что может привести растения к гибели. Эти вещества разлагаются микроорганизмами медленно.

По соотношению тяжелых и легких фракций нефти и содержанию парафина можно судить о скорости испарения, вымывания, опасности цементации почв.

Любая из форм серы, находящейся в нефти (сероводород, сульфиды, меркаптаны, свободная сера), оказывает токсичное воздействие на живые организмы. Наиболее опасно их влияние в избыточно увлажненных почвах.

Несмотря на низкую растворимость в воде, малого количества нефти достаточно, чтобы резко ухудшилось качество воды. Обычно нефтяные компоненты образуют с водой эмульсию, которую трудно разрушить. Чаще всего нефть плавает на поверхности воды в виде пленки, обволакивая взвешенные частицы, оседает с ними на дно.

Превращения нефти и нефтепродуктов в экосистеме

Нефть и нефтепродукты подвергаются в воздухе, водах, почвах воздействию биотических и абиотических факторов. Основные химические процессы трансформации нефти: 1) окисление молекулярным, атомарным кислородом, озоном, перекисью водорода; 2) фотохимическое разложение

под влиянием солнечного света до конечных или промежуточных продуктов;

При разложении нефти и нефтепродуктов микроорганизмами происходят процессы трансформации углеводов двух видов:

1) разложение углеводов до низкомолекулярных органических кислот, которые могут далее участвовать в природных циклах углерода.

2) кометаболизм, в результате которого продукты окисления, восстановления, гидролиза нефтепродуктов могут встраиваться в макромолекулы органических веществ, в том числе гумусовой природы.

Самоочищение биосферы от нефти и нефтепродуктов

Самоочищение биосферы от нефти и нефтепродуктов зависит от свойств нефти, а также от внешних условий, особенно климатических. Однако во всех условиях снижение содержания нефтепродуктов в почвах происходит по экспоненте: содержание их резко снижается в первые сроки (первые два-три месяца) , затем темпы снижаются. Уменьшение содержания нефти в почвах вызвано испарением легких фракций, минерализацией нефтепродуктов, физическим выносом с водными потоками и прочее. Часть компонентов переходит в состав нерастворимых продуктов микробиологического метаболизма. В результате этих процессов происходит относительное увеличение доли смолистых веществ.

6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СРЕД НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛЛЮТАНТАМИ (МЕТАЛЛАМИ И НЕМЕТАЛЛАМИ)

Поступление в окружающую среду неорганических поллютантов связано преимущественно с отходами промышленности, энергетики, транспорта. Промышленность в России представлена основными отраслями: черная и цветная металлургия, химическая, целлюлозно-бумажная, строительная, машиностроительная, легкая и пищевая, энергетическая, нефтехимическая и нефтеперерабатывающая. Предприятия каждой отрасли производят отходы, для которых характерен специфический набор загрязняющих веществ.

Отходы поступают в форме твердых (терриконы, отвалы), жидких (отстойники), газообразных (аэрозоли) выбросов. Аэрозольное загрязнение – наиболее мощное. С аэрозольным переносом химических веществ связано формирование потоков этих веществ и загрязнение окружающей среды на локальном, региональном, глобальном уровнях. Загрязняющие вещества в атмосфере под влиянием антропогенных факторов перемещаются более активно, чем под влиянием природных.

Вещественный состав пылевой фракции аэрозолей неоднороден, что обусловлено разнообразием их источников. Источники формирования состава аэрозолей: а) пылеватые частицы почв данного региона, поднятые воздушными потоками; б) аэрозольные выбросы отходов промышленной и коммунально-бытовой деятельности локального и регионально-го уровней; в) продукты глобального переноса веществ.

В пылеватых фракциях природных ландшафтов преобладают литофильные элементы. В промышленных центрах запыленность воздуха возрастает в 5-10 раз и более. Техногенная пыль содержит Hg, Zn, Sn, Cd, As и др. элементы в количествах, на порядки превышающих природный уровень. Загрязнение меняет природное соотношение элементов в атмосферной пыли, вплоть до преобладания техногенных элементов над литофильными.

Время нахождения в атмосфере пылеватых частиц непосредственно связано с их размером. Частицы > 10 мкм быстро оседают вблизи от источника загрязнения, частицы 5- 0,1 мкм образуют устойчивые суспензии, частицы $< 0,1$ мкм ведут себя подобно газам. Значительная часть пыли аэрозольных выбросов оседает вокруг источника загрязнения.

Концентрацию загрязняющих веществ в отходах (в том числе в пылеватых фракциях аэрозолей) характеризуют абсолютными концентрациями и относительными. Абсолютные концентрации дают информацию о реальном содержании химических веществ в отходах, но не позволяют оценить степень их загрязнения. В качестве относительных используют

разные показатели. Коэффициент концентрирования K_k (отношение содержания элемента в пылевой фракции аэрозоля к содержанию элемента в фоновой почве (или его кларку) показывает обогащенность элементом пылевых выбросов по сравнению с почвой или литосферой.

Коэффициент относительного концентрирования ($K_{ок}$) показывает обогащенность отходов загрязняющим химическим элементом по сравнению с каким либо нормирующим элементом, содержание которого в почвах предположительно мало подвержено техногенному воздействию, например, Fe, Al, Ca, Sr, Zr, Ti:

$$K_{ок} = \frac{\text{С элемента в аэрозоле/ С нормирующего элемента в аэрозоле}}{\text{С элемента в почве (литосфере)/ С нормирующего элемента в почве (литосфере)}}$$

6.1. Загрязнение промышленными отходами

Наблюдения в загрязненных регионах свидетельствуют, что предприятия по выплавке цветных металлов (алюминиевые, глиноземные, медно-цинковые, свинцово плавильные, никелевые, титано- магниевые, ртутные и другие)-самые мощные поставщики отходов, обогащенных металлами, нередко и неметаллами. Загрязнены ими также отходы предприятий по переработке цветных металлов: радиотехнические, электро-технические, приборостроительные, гальванические (таблица 22).

Таблица 22. Коэффициенты концентрирования химических элементов в отходах гальванического производства

Элемент	Осадки на фильтрах	Абразивная пыль	Элемент	Осадки на фильтрах	Абразивная пыль
Cr	265	318	Cd	85700	2
Cu	340	31	Sn	3200	4
Zn	217	5	Pb	374	2
V	90	669	Bi	3300	2
Ag	1000	29	W	2	3322

В пыли металлургических производств, заводов по переработке руд концентрация Pb, Zn, Bi, Sn может быть повышена по сравнению с литосферой на несколько порядков (до 10^{12}), концентрация Cd, V, Sb – в десятки тысяч раз, Cd, Mo, Pb, Sn, Zn, Bi, Ag. – в сотни раз. Отходы предприятий цветной металлургии, заводов лакокрасочной промышленности и железобетонных конструкций обогащены ртутью. В пыли машиностроительных заводов повышена концентрация W, Cd, Pb. Так формируются техногенные ассоциации химических элементов (таблица 23).

Таблица 23. Техногенные ассоциации химических элементов в отходах различных отраслей промышленности

Отрасль промышленности	Ассоциации химических элементов
Цветная металлургия	Pb, Zn, Cu, Hg, Mn
Черная металлургия	Ni, Mn, Pb, Cu, Zn
Энергетика	B, As, Sb, Se
Нефтяная промышленность	Pb, Cu, Ni, Zn, Mn

Под влиянием обогащенных металлами выбросов формируются ореолы загрязненных природных сред преимущественно на региональном и локальном уровнях.

6.2. Загрязнение отходами энергетики

Производство энергии связано с работой угольных и мазутных электростанций. Отходы поступают в разном фазовом состоянии. Загрязнение происходит при газообразном рассеянии отходов и золы уноса тепловых (в том числе мазутных) ТЭЦ, за счет твердых отходов (зола, шлаки) и сточных вод угольных ТЭЦ. Предприятия энергетики производят самые большие по объему отходы. В крупных промышленных городах отходы от сжигания топлива по объему приближаются к сумме отходов от бытовых и промышленных источников.

Состав отходов предприятий энергетики отличается преобладанием аниогенных элементов и их более низкими коэффициентами концентрирования, чем отходы предприятий черной и цветной металлургии. Велика в них доля сернистых соединений. Одна крупная ТЭЦ выбрасывает в атмосферу до 500 т сернистых веществ и пыли, 10% которых обнаруживается в пределах 5 км от источника.

Зола углей по сравнению с литосферой обогащена В (в 16- 20 раз), F, Mo, As (в 5-10 раз). Аккумулируются и металлы (Pb, W, Ba, Zn, Cu, Cr, Sn), но в значительно меньшей степени (K_k 1,5-3) (таблица 24)

Таблица 24. Коэффициенты концентрирования (K_k) химических элементов в золе угля

элемент	K_k	элемент	K_k	элемент	K_k
B	16	As	6	Sb	10
Zn	2	Mo	6	W	3
Ge	4	Sn	3	Pb	2

Основные факторы, обуславливающие распределение загрязняющих веществ и локальное загрязнение любой из природных сред: состав отходов, состояние отходов, способ поступления отходов в окружающую

среду, высота труб предприятий, расстояние от источника загрязнения, роза ветров, рельеф, свойства почв.

6.3. Загрязнение отходами транспорта

Выхлопные газы автомобилей загрязняют окружающую среду свинцом, который неизбежно накапливается в почвах. Загрязняются не только почвы, прилегающие к автострадам, но и почвы крупных промышленных центров с большой численностью населения. Свинец добавляют к бензину в форме тетраэтилсвинца в качестве антидетонатора. Каждая машина в год выделяет около 1 кг свинца. С выхлопными газами автотранспорта на поверхность Земли поступает 260 тысяч тонн свинца в год, что почти в 3 раза превышает его количество, поступающее за счет действия металлургических предприятий. В настоящее время в развитых странах добавка свинца к бензину запрещена. В России предусмотрено к 2000 году отказаться от применения этилированного бензина.

6.4. Влияние аэрозольных выбросов неорганических поллютантов на атмосферу, гидросферу, почву

Загрязнение атмосферы неорганическими поллютантами

Металлы и неметаллы в составе твердых частиц аэрозольных выбросов находятся в форме собственных оксидов или солей, а также в адсорбированном состоянии на частицах литогенного или техногенного происхождения. Одной из характеристик загрязнения атмосферы служит состав снега. Снег - хороший индикатор загрязнения не только атмосферы и почв, но и источников загрязнения.

Загрязнение снежного покрова происходит в два этапа: во время образования снежинок в облаке (адсорбция или влажное поступление) и при выпадении снега на земную поверхность (сухое поступление загрязняющих веществ). В результате адсорбции загрязняющих веществ концентрация их в снеге в промышленной зоне обычно на 2-3 порядка выше концентрации в воздухе. Адсорбция поллютантов на снеге действует как эффективный механизм самоочищения атмосферы в зоне локального загрязнения.

В соответствии с двумя механизмами загрязнения снега применяют и два способа отбора проб снега: аспирационный и седиментационный. Согласно первому, пробу отбирают из воздуха на высоте 1,2-1,5 м над землей, согласно второму - снег собирают на фильтрах и планшетах. Послойный отбор снега характеризует динамику загрязнения.

В снежной пробе определяют ряд химических веществ: 1) макрокомпоненты снеговых вод: пыль, сульфаты, гидрокарбонаты, Ca, Cl, F, минеральные формы азота и фосфора; 2) тяжелые металлы и другие микроэле-

менты, 3) фенолы, формальдегиды, 4) ПАУ, 5) радионуклиды, 6) ПХБ, пестициды.

В составе снега, как правило, определяют разные формы загрязняющих веществ: водорастворимые, сорбированные, в твердых фазах в виде карбонатов, оксидов, гидроксидов, в форме связанных с минеральными и органо-минеральными носителями. На долю пыли приходится, как правило, 70-80% от общего количества веществ в снеге.

В естественных условиях в снеговых водах преобладают ионы HCO_3^{2-} , второе место (например, в пределах Русской равнины) занимают ионы SO_4^{2-} , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ .

Уровень загрязнения снеговых осадков оценивают с помощью коэффициента концентрирования, который находят как отношение загрязняющих веществ в единице объема воды осадков по отношению к такому же объему чистого воздуха.

Период нахождения в атмосфере загрязненных снежинок зависит от первоначальной эмиссии, от физико-химических свойств веществ и растет с дисперсностью аэрозольных частиц. Локальное загрязнение формируется за счет сухого выпадения загрязненного снега с коротким периодом пребывания его в атмосфере. При региональном и глобальном загрязнении преобладает влажное выпадение снежных частиц из подоблачного слоя.

Анализ снега позволяет определить количество и качество выбросов отдельных предприятий, долю веществ, вовлекаемых в трансграничный перенос. Метод эффективен для дистанционного выявления загрязнения местности.

Гетерогенность атмосферы обеспечивает возможность ее самоочищения от неорганических поллютантов за счет адсорбции на снеге и осаждения пылеватых частиц.

Загрязнение гидросферы неорганическими поллютантами

Состав и свойства поверхностных вод характеризуют показатели: соотношение веществ, присутствующих во взвешенной и истинно растворимой фракции, общая минерализованность вод, электропроводность, ионный состав, уровень pH. Очень важно присутствие веществ в твердых фазах, они формируют донные отложения.

Соотношение химических веществ в растворенном и взвешенном состоянии зависит и от свойств веществ и от формы поступления их из природных и техногенных источников. Любые изменения в составе вод более отчетливо выражены в составе донных отложений, в них они и сохраняются дольше. Нередко отдельные техногенные факторы не вызывают существенных изменений ни уровня pH, ни ионного состава истинных растворов, а локальные изменения в составе донных отложений,

особенно в местах сброса вод из штолен и хвостохранилищ, свидетельствуют о размерах загрязнения водной системы.

Состав поверхностных вод природных ландшафтов изучен основательно. Воды Европейской части России нейтральные, гидрокарбонатно-кальциевые. Они слабо минерализованы, солей в них содержится 200-400 мг/л. Состав вод динамичен.

Состав вод меняется под влиянием техногенной нагрузки. Загрязняющие вещества поступают в поверхностные воды с аэрозольными выбросами, с жидкими стоками промышленных и коммунально-бытовых отходов, с потоками веществ, связанных с водной эрозией, латеральным переносом, внутрисочвенной миграцией, а также с грунтовыми водами из мест внутрисочвенного захоронения загрязняющих веществ.

Под влиянием техногенной нагрузки прежде всего меняется состав взвеси и увеличивается доля веществ в составе взвеси. Соотношение между литофильными элементами и загрязняющими во взвеси меняется в пользу последних. Например, в фоновых условиях Приморья отношение Me в растворе/ Me во взвеси составляет для Zn 12-26, для Cu 2-4, для Mn 0,3- 3,0 в техногенной зоне металлы сконцентрированы во взвеси.

За счет загрязнения в донных осадках могут образовываться техногенные геохимические аномалии. По сравнению с природными в них повышается минерализованность (до граммов в литре), степень накопления химических элементов, расширяется их перечень, состав парагенетических ассоциаций проявляет все большее сходство с пылевой составленной техногенных выбросов.

Под влиянием источников загрязнения меняется состав растворенной фракции. Поверхностные воды становятся нередко солоноватыми. Гидрокарбонатный состав вод сменяется на гидрокарбонатно-сульфатный, при развитом сталелитейном производстве - на хлоридно-кальциевый, а в городах на хлоридно-натриевый. Содержание сульфатов и фосфатов увеличивается в десятки и сотни раз.

Самоочищение загрязненных вод происходит преимущественно за счет удаления загрязняющих вод в форме взвеси. Соотношение частиц металлов с переменной валентностью в водах может быть изменено под влиянием окисления ионов металлов перекисью водорода, постоянно присутствующей в водах. Металлы в окисленной форме менее устойчивы в растворе.

Загрязнение растений неорганическими поллютантами

Загрязняющие вещества аэрозольных выбросов предприятий промышленности и энергетики действуют на растения непосредственно и через изменение свойств почв - среды обитания растений. В результате прямого попадания поллютантов на растения последние приобретают

визуальные признаки угнетения, обедняется флористический состав, замедляется рост, снижается жизнестойкость растений, загрязняющие вещества накапливаются в фотосинтезирующих органах.

Металлы влияют на многие жизненно важные функции в растениях: при избыточном количестве они могут подавлять фотосинтез, нарушать проницаемость мембран и ход аммонификации, нитрификации и других процессов, вызывать тератологические изменения, отклонения в развитии и росте. Даже такое вещество, как оксид кремния, загрязняя устьица растений, может нарушить газообмен и испарение и стать причиной нарушения биохимических процессов в листьях, их увядания и засыхание. Поллютанты могут ухудшать количество и качество зерна ячменя, пшеницы, овса, ржи.

Косвенное действие состоит в том, что под влиянием загрязнения в почвах происходит обеднение элементами питания, изменение реакции почв, угнетение микрофлоры.

Например, газопылевые выбросы Магнитогорского металлургического комбината, а также Череповецкого металлургического завода (ЧМЗ), обогащенные Fe, Mn, Zn, Мп вызвали повышение зольности и содержания сахаров в овощах (свекла, морковь, лук), выращенных на почвах окрестностей предприятий. Воздействие отходов черной металлургии вызвало ухудшение биохимических показателей, например, снижение содержания белка, общего азота в зерне (таблица 25).

Таблица 25. Влияние загрязнения почвы на качество зерна ячменя (Важенин и др., 1985)

Расстояние от ЧМЗ, км	pH KCl почв	Белок в зерне, %	Углеводы в зерне, %
0.5	7.4	12.4	60.7
2.0	6.5	11.7	61.3
5.0	6.6	13.0	58.8
10.0	4.9	16.5	54.2

Под влиянием промышленного загрязнения снижается маслянистость подсолнечника, содержание белка, сахаров, аминокислот в зерне злаков, в овощных и кормовых культурах повышается содержание золы, сульфатов, тяжелых металлов. Под действием избытка хрома тормозится прорастание семян риса, рост корней, формирование биомассы. Загрязнение свинцом подавляет рост корней проростков риса, уменьшает содержание хлорофилла.

В связи со способностью растений реагировать на воздействие неорганических поллютантов в зоне загрязнения эффективна биодиагностика, особенно метод лихеоиндикации. Установлено, что в зоне загрязнения в лишайниках содержание металлов повышается по сравнению с фоном. По состоянию лишайников удастся зарегистрировать загрязнение атмосферы.

сферного воздуха, невыявляемое прямым измерением содержания поллютантов в нем (таблица 26).

*Таблица. 26. Содержание металлов в лишайниках *Hypogymnia physodes* фоновых и техногенных регионов Беларуси (Бусько и др., 1995)*

Балл по уровню загрязнения	Концентрация металлов в лишайнике, мкг/г					
	Pb	Cd	Ni	Cr	Cu	Zn
1 (фон)	<10	<1,0	< 5	< 5	<5	<75
2	11-20	1,1-2,0	6-10	6-10	6-10	76-150
3	21-30	2,1-3,0	11-15	11-15	11-15	151-225
4	31-40	3,1-4,0	16-20	16-20	> 15	> 225
5	>41	>4,0	>20	>20		

Менее распространено использование в качестве индикатора другой группы низших споровых растений- мхов. Скорость усвоения из воздуха и аккумуляции тяжелых металлов в ткани мхов выше, чем в древесной коре и хвое. Состав мхов, как и лишайников, благодаря слабой связи их с почвой, мало зависит от состояния почв

Загрязнение почв неорганическими неорганическими поллютантами

Загрязнение почв устанавливается непосредственно по общему содержанию или содержанию подвижных соединений поллютантов в почвах. Оценивают степень загрязнения по показателям: а) по абсолютному содержанию металлов и неметаллов, б) по коэффициенту техногенного концентрирования элемента K_c . Он характеризует степень накопления химического элемента в техногенной почве по сравнению с фоновой: $K_c = C_{\text{техн}}/C_{\text{фон}}$; загрязнение регистрируется при двукратном превышении фонового уровня; в) для количественной оценки загрязнения почв не одним элементом, а несколькими элементами находят суммарный показатель загрязнения по формуле Ю.Е.Саета, равный сумме K_c для элементов с $K_c > 1$, с учетом поправки: $Z_c = \sum K_c - (n-1)$, где n число элементов с $K_c > 1$. В практике экологических экспертных оценок считается, что почвы находятся в удовлетворительном состоянии при $Z_c < 16$, и сильно загрязнены при $Z_c > 64$.

При картографировании загрязненной территории отбор проб почв проводят по методу ключей. Точки пробоотбора размещают так, чтобы учесть влияние как техногенных факторов (расстояние от источника загрязнения), так и природных условий (рельеф, растительность, почвы). По результатам анализа почв составляются карты содержания поллютан-

тов в почве, на которых изолиниями выделяют зоны с одинаковым коэффициентом концентрирования поллютанта. Эпицентр представляет промышленную зону (возможно техногенную пустошь), где концентрирование поллютантов максимально и достигает нескольких порядков. Перечень элементов в техногенной ассоциации соответствует составу выбросов предприятия. К периферии и перечень, и концентрации загрязняющих элементов снижаются. До половины химических элементов выбросов уносится за пределы локальной зоны загрязнения.

О размерах техногенной нагрузки на почвы можно судить по составу снега, одним из показателей которого могут быть аэрофотоснимки снежного покрова.

Имеется множество примеров локального загрязнения почв. Зона сильного загрязнения сформировалась в пределах 3-5 км от Череповецкого комбината черной металлургии. В окрестностях Среднеуральского металлургического комбината загрязнение аэрозольными выпадениями охватило территорию площадью более 100 тыс га, причем 2-2,5 тысяч га полностью лишены растительного покрова. В ландшафтах, подверженных воздействию выбросов Чемкентского свинцового комбината, наибольший эффект наблюдается в промышленной зоне, где концентрация свинца в почве на 2-3 порядка выше фоновой. Деградация почв наблюдается в загрязненных почвах в 3-5 км зоне от завода Электроцинк в предгорьях Северного Кавказа. Аэрозольные выбросы свинцово-цинкового комбината Усть-Каменогорска (Северный Казахстан) обогащены металлами: до недавнего времени ежегодные выбросы составляли 730 т свинца, 370 т цинка, 73 000 тонн серной кислоты и серного ангидрида. Выбросы аэрозолей и сточных вод привело к созданию зоны сильного загрязнения с превышением основных групп поллютантов, на порядки превышающие фоновые уровни содержания металлов.

6.5. Сельскохозяйственное загрязнение почв неорганическими поллютантами

Сельскохозяйственное загрязнение биосферы неорганическими поллютантами происходит под действием ядохимикатов, биоцидов, стимуляторов роста растений, структурообразователей, примесей минеральных удобрений. Внесение этих веществ в почву проводится, как правило, планомерно. Химические средства защиты растений содержат ртуть, мышьяк, свинец, бор, медь, олово, висмут. Одним из примеров их поступления могут служить сведения о том, что в южных регионах ежегодно под виноградники с медь содержащими препаратами вносят 6-8 тысяч тонн меди.

Часть поллютантов поступает в почвы пахотных угодий с удобрениями. Эффективность использования их различна: потери действующе-

го вещества удобрений колеблются от 15-20% до 60-70% от внесенного количества. В мире производится около 200 млн тонн удобрений, производство их растет, особенно фосфорных. В последнюю четверть XX века мировое производство фосфорных удобрений составляло 18-20 млн тонн, предполагается, что к началу нового века их производство возрастет почти в 3 раза.

Фосфатное сырье- апатиты и фосфориты, обогащены элементами примесями. В них на порядок и более выше, чем в литосфере концентрация многих химических элементов, в том числе редкоземельных элементов: в 30-60 раз выше кларка содержание Sr, F, Pb, U. Технология производства фосфорных удобрений такова, что количество отходов в 3 раза превышает массу полезного продукта. Концентрация многих химических элементов- примесей в конечных продуктах не снижается, а повышается. В 1,5-2 раза выше, чем в исходном сырье содержание Sr и F в фосфогипсе, промежуточном продукте переработки фосфоритов и апатитов, используемом как удобрения.

Для того, чтобы судить о возможном загрязнении пахотных почв химическими элементами, присутствующими в удобрениях в качестве примесей, нужно учитывать как реальные размеры их поступления, так и эффект разбавления (таблица 27).

Таблица 27. Содержание в суперфосфате металлов (мг/кг), поступающих в слой почвы 0-5 см при дозе внесения 1000 кг/га (Гапонюк, 1985)

Удобрение	F	Mn	Zn	Ni	Cr	Pb	Cu	Cd
Суперфосфат простой	12	1	0.3	0.05	0.1	0.1	0.04	0.004
Суперфосфат двойной	8	1	0.3	0.03	0.1	0.1	0.03	0.007
Фоновая почва	1	850	850	40	200	30	20	0.5

Сопоставление показывает, что увеличения общего содержания металлов в почвах под влиянием фосфорных удобрений, как правило, не происходит. Загрязнение в отдельных случаях может быть связано с внесением F, реже Cd и Sr.

Таблица 28 показывает, что количества химических элементов, поступающие с минеральными и органическим удобрениями малы по сравнению с поступающими с промышленными выбросами. Большую опасность представляют коммунально-бытовые отходы. Компосты часто обогащены Hg, Zn, Pb, Sn, Cu. Внесение их ведет к повышению содержания в почве их подвижных соединений. Например, на дерново-подзолистых почвах внесение компостов привело к повышению доли подвижных соединений металлов до 25-30%, в то время как на фоновых почвах их содержание не превышало первых единиц процентов.

Таблица 28. Коэффициенты концентрирования загрязняющих веществ в почвах под влиянием удобрений и промышленных выбросов.

Элемент	Неудоб- ренная почва, мг/кг	Почва + бытовой мусор	Почва + канализа- ционный. осадок	Почва + органиче- ские удобрения	Почва + минераль- ные удоб- рения	Почва в промыш- ленной зоне
Hg	0.009	3233	867	<1	<10	н.о.
Pb	26	254	111	10	38	490
V	0.3	240	280	<1	<1	н.о.
Zn	52	146	150	5	<1	180
Ag	0.06	100	133	<1	<1	н.о.
Sn	50	80	70	2	30	115
Mo	0.8	55	50	1	1	н.о.
Cu	27	22	55	16	<1	125
Cr	46	24	2	<1	22	110
Co	7	19	17	1	9	н.о.
Sr	28	18	14	7	50	н.о.
F	20	н.о	н.о	60	90	н.о.

6.6. Загрязнение природно-антропогенных городских комплексов

Особенностью современных городов является большое число предприятий и людей, размещенных компактно на ограниченной территории. В пределах города формируются локальные очаги загрязнения, которые связаны с деятельностью предприятий различного профиля. Отходы их поступают всеми возможными путями: воздушным, водным, в составе твердофазных веществ. Выбросы отходов каждым предприятием создают сложную картину распределения большого числа загрязняющих веществ. В городских комплексах техногенные факторы подавляют природные факторы миграции элементов.

Общая картина загрязнения города зависит от мощности предприятия, их расположения, концентрации веществ в выбросах. Выделяется два типа формирования ореола рассеяния веществ: очаговый с наличием центра, отличающегося высокой интенсивностью аномалии, и периферии с понижением концентрации веществ, а также мозаичный с локальным комплексными аномалиями вблизи предприятий без явно выраженной

закономерности распространения поллютантов. Отражает картину загрязнения городских комплексов карта загрязнения.

Суммарный индекс загрязнения для промышленных центров достигает нескольких сот единиц (250-550). Ассоциации химических элементов отличаются большим разнообразием. Наиболее типичными техногенными ассоциациями являются ассоциации Zn, Cu, Pb, Ni, встречаются часто ассоциации Sn, Cr, Mo, W, Sr, Ag. Особенностью является накопление как катионогенных, так и анионогенных элементов, то есть в городских комплексах формируются техногенные ассоциации, считающиеся запрещенными в природных условиях.

Анализ снега свидетельствует о высоком уровне воздействия города на состав атмосферы, на уровень техногенной нагрузки на почвы. Таблица 29 показывает изменение состава снега в одном из промышленных центров России.

Таблица 29. Состав снеговой воды в городе со сталеплавильным производством (Москаленко, Смирнова, 1984)

Компонент снеговой во- ды, мг/л	Фон	Город		
		С среднее	С макси- мальное	К _к макси- мальный
pH	5.1-6.5	7.5	9.0	9.6-
SO ₄ ²⁻	0.5-1.0	10.0	1299	1500
HCO ₄ ⁻	1.0-3.7	10.0	44	20
Cl ⁻	0.6-1.6	2.0	4.8	5
Ca ²⁺	0.4-1.0	3.1	545	600
Mg ²⁺	0.1	0.4	2.8	28
Na ⁺	0.3-1.1	3.0	9.5	20
NH ₄ ⁺	0.1	0.3	3.0	30

На два- три порядка повышены уровни содержания сульфатов, кальция и общая минерализованность снеговых вод, на 1,5-3 единицы повысился уровень pH, в несколько десятков раз увеличилось содержание Na, Si, Cr, Ni, Hg, повысилось содержание нитратов и аммония. Вдоль автомагистралей любого города формируется техногенные аномалии свинца, концентрации которого в почве достигают 50-200 мг/кг.

6.7. Радиоактивное загрязнение

Опасность радиоактивного загрязнения обусловлена способностью вызывать у людей онкологические заболевания и генетические отклонения. Губительное действие оказывают не химические взаимодействия этих элементов, а ионизирующее излучение их. Источники радиоактивного загрязнения - ядерные взрывы, отходы атомной промышленности.

Радиоактивные элементы (радионуклиды) классифицируют по периоду их полураспада. Выделяют нуклиды короткоживущие и долгоживущие. Наиболее опасны те, которые имеют большой период полураспада, т.к. они накапливаются в составе живых организмов. Если короткоживущие радионуклиды через определенное время могут перейти в разряд низкоактивных, то долгоживущие (плутоний, америций, кюрий, нептуний) сохраняют высокую активность сотни и тысячи лет.

Наибольшая доля в радиоактивных выпадениях приходится на ^{90}Sr , ^{131}J , ^{137}Cs . Для ^{131}J период полураспада равен - 8 суток, для ^{90}Sr и ^{137}Cs 28 лет и 27 лет соответственно.

Начало проблемы радиоактивного загрязнения относится к 1945 г, когда США впервые применили радиоактивное оружие. В начале 50-х годов при становлении атомной промышленности с радиоактивными отходами обращались как с химическими, их сбрасывали в реки, хранили в наземных хранилищах. Например, отходы предприятия "Маяк" (Челябинская область) сбрасывали в реку Теча, в озеро-болото Карачай после частичной очистки. Следствием явилось радиоактивное загрязнение приземных слоев атмосферы, водотоков, почв.

Особую тревогу вызывают жидкие радиоактивные отходы, содержащие продукты деления урана. На крупных производствах объемы жидких отходов измеряются сотнями и тысячами кубометров. Наземное складирование их опасно. Трагедия на Южном Урале в 1957 году была вызвана взрывом поверхностного хранилища радиоактивных отходов, который привел к радиоактивному загрязнению на площади около 20 тыс км².

Как и другие загрязняющие вещества, радиоактивные вещества, поступившие в атмосферу, вызывают быстрые изменения ее, но очищение атмосферы происходит быстрее, чем других природных сред. Загрязненные донные отложения и почвы сохраняют радиоактивные вещества долгое время. В лесных почвах подстилка является биогеохимическим барьером на пути вертикальной миграции радионуклидов. Интенсивность профильной миграции наибольшая в гидроморфных почвах, в пойменных луговых почвах.

7. ПРИРОДООХРАННЫЕ И СОЦИАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ

Загрязнение окружающей человека природной среды- реальность сегодняшнего дня. Анализ показывает, что загрязнение биосферы происходит на локальном, региональном, и что особенно опасно на глобальном уровне. Его создают наиболее развитые страны.

Биосфера и человек, как часть биосферы, могут на данном этапе быть защищены только частично. Разработка и внедрение безотходных технологий производства необходимы для предотвращения или хотя бы снижения загрязнения окружающей среды, но замкнутые циклы техногенных веществ не скоро будут широко внедрены даже в сильно развитых странах.

Загрязненные объекты окружающей среды нуждаются в постоянном наблюдении в связи с опасностью вторичной мобилизации поллютантов. Экологический мониторинг необходим как система контроля за состоянием окружающей среды. Он призван обеспечивать получение адекватной информации о состоянии окружающей среды.

Преградой на пути дальнейшего загрязнения биосферы может стать эффективная экологическая экспертиза любых видов производственной деятельности. Если человек не всегда в состоянии улучшить состояние глубоко нарушенных экосистем, его задача- не допускать создания новых очагов загрязнения.

Должна совершенствоваться законотворческая деятельность, направленная на охрану окружающей среды. Природоохранные органы должны иметь законом определенные основания для ограничения загрязнения, для защиты окружающей среды от загрязнения.

В обществе должна активно проводиться просветительская работа, направленная на воспитание у людей экологического мировоззрения. Человек, обеспечивая сохранение природы, создает тем самым реальную возможность для собственного выживания.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. *Охрана почв от химического загрязнения*. М., МГУ, 1989. С.136
2. Вернадский В.И. *Очерки геохимии*. М., Наука, 1983. Геохимическая деятельность человека. стр.257-258.
3. Глазовская М.А. *Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР*, М. Высшая школа, 1988. С.324
4. Ковда В.А. *Биогеохимия почвенного покрова*. М., Наука, 1985. С 262.
5. Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. *Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении*. Высшая школа, 1998. С 271
6. Мотузова Г.В. *Принципы и методы почвенно-химического мониторинга*. М., МГУ, 1988. С.98
7. *Почва, город, экология*. (Под редакцией Г.В.Добровольского), М, 1997. С.318
8. *Словарь -справочник "Химическое загрязнение почв и их охрана"*. Орлов Д.С., Малинина М.С., Мотузова Г.В. и др. М.1991.с.302.
9. *Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах* (Под редакцией Н.Г.Зырина). М., МГУ, 1985. С 205.
10. *Экологическая химия*. (Под редакцией Ф.Корте), М., Мир, 1996.с 391
11. *Экогеохимия городских ландшафтов* (Под редакцией Н.С.Касимова), М., МГУ, 1995. С 290.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. РОЛЬ АНТРОПОГЕННОЙ ДЕГРАДАЦИИ И ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ В ЖИЗНИ СОВРЕМЕННОГО ОБЩЕСТВА	5
2. КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, ИХ ДЕЙСТВИЕ НА ЖИВЫЕ ОРГАНИЗМЫ И ПОЧВУ	9
3. ПОСТУПЛЕНИЕ И РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ	18
4. ЗАГРЯЗНЕНИЕ БИОСФЕРЫ ОКСИДАМИ УГЛЕРОДА, СЕРЫ, АЗОТА	26
4.1. Загрязнение оксидами углерода.	28
4.2. Загрязнение оксидами серы.	30
4.3. Загрязнение оксидами азота	32
5. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СРЕД ОРГАНИЧЕСКИМИ ТОКСИКАНТАМИ	39
5.1. Загрязнение полиароматическими углеводородами	39
5.2. Загрязнение полихлорбифенилами.	41
5.3. Загрязнение поверхностно- активными веществами	43
5.4. Загрязнение пестицидами	44
5.5. Загрязнение нефтями и нефтепродуктами	49
6. ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СРЕД НЕОРГАНИЧЕСКИМИ ПОЛЛЮТАНТАМИ (МЕТАЛЛАМИ И НЕМЕТАЛЛАМИ)	56
6.1. Загрязнение промышленными отходами	57
6.2. Загрязнение отходами энергетики	58
6.3. Загрязнение отходами транспорта	59
6.4. Влияние аэрозольных выбросов неорганических поллютантов на атмосферу, гидросферу, почву	59
6.5. Сельскохозяйственное загрязнение почв неорганическими поллютантами	64
6.6. Загрязнение природно-антропогенных городских комплексов	66
6.7. Радиоактивное загрязнение	68
7. ПРИРОДООХРАННЫЕ И СОЦИАЛЬНЫЕ АСПЕКТЫ ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ	69
ЛИТЕРАТУРА:	70

Учебное издание
Мотузова Галина Васильевна

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ И СОПРЕДЕЛЬНЫХ СРЕД

Изд. лиц. № 040414 от 18.04.97
Подписано в печать 21.12.2000.
Формат 60×90/16. Бумага офс. № 1.
Печать РИЗО
Усл. печ. л. 4,5.
Уч.-изд. л. 4,7.
Тираж 500 экз. Заказ 2000/12/2

Ордена «Знак Почета» Издательство Московского университета
103009, Москва, Б.Никитская ул., 5/7.
Отпечатано с оригинал-макета в ООО «ОМЕГА-РИЧ».
123007, Москва, 5-я Магистральная ул., д.10/а.