



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ

ХИМИЯ И ТОКСИКОЛОГИЯ

• • • ПЕТРОСЯН
ВАЛЕРИЙ САМСОНОВИЧ

ХИМФАК МГУ

—
КОНСПЕКТ ПОДГОТОВЛЕН
СТУДЕНТАМИ, НЕ ПРОХОДИЛ
ПРОФ. РЕДАКТУРУ И МОЖЕТ
СОДЕРЖАТЬ ОШИБКИ.
СЛЕДИТЕ ЗА ОБНОВЛЕНИЯМИ
НА VK.COM/TEACHINMSU.

ЕСЛИ ВЫ ОБНАРУЖИЛИ
ОШИБКИ ИЛИ ОПЕЧАТКИ,
ТО СООБЩИТЕ ОБ ЭТОМ,
НАПИСАВ СООБЩЕСТВУ
VK.COM/TEACHINMSU.



БЛАГОДАРИМ ЗА ОЦИФРОВКУ КОНСПЕКТА
СТУДЕНТКУ БИОФАКА МГУ
ШАМШУВАРОВУ МАРИЮ ГАРИФОВНУ

СОДЕРЖАНИЕ

Лекция 1. Мировые химические загрязнители.....	7
Японская трагедия на берегах Минамата.....	7
Вымирание птиц в США, значимость ДДТ	8
Взрыв на химическом заводе (1976), диоксины	8
Взрыв на ЧАЭС (1986)	9
Конференция ООН, 1990-е годы.....	10
Понятие о химических «спутниках» Земли и полярной дистилляции.....	10
Химические бumerанги на примере антиприренов	10
Стойкие органические загрязнители	11
Лекция 2. Бытовые загрязнители	12
Основные источники стойких токсичных веществ.....	12
Отравление солями мышьяка. Диметилртути	12
Отбеливатели	13
Переработка и размещение отходов	13
Основные проблемы загрязнение воздуха и воды	14
Загрязнение продуктов питания.....	14
Проблема свалок	14
Лекция 3. Химия воды.	15
Важность воды.....	15
Круговорот воды в природе.....	15
Очистка сточных вод.....	16
Классификация блоков очистных сооружений	16
Механический блок	16
Биологическая очистка	16
Химическое осаждение	17
Мониторинг кислотности среды	17
Осаждение тяжелых металлов.....	18
Лекция 4. Химия атмосферы.	19
Температурный профиль	19
Состав воздуха и парниковые газы.....	19

Реакции в атмосфере, проблемы с NO ₂	19
Формальдегид	20
Метан	20
Сера	20
Пероксиацетилнитрат.....	20
Ситуация с озоном.....	20
Фреон	21
Георг Агрикола	21
Лекция 5. Методы очистки газов.	22
Десять методов очистки газов	22
Очистные сооружения «Циклон»	22
Установки с электрическими фильтрами.....	22
Промывка по методу Вентури.....	23
Методы поглощения газов	23
Органическое сжигание	24
Экология и экономика.....	24
Автомобильные нейтрализаторы	24
Лекция 6. Химическая безопасность продуктов питания.	25
Необходимость предотвращения загрязнений	25
Нитраты, нитриты, нитрозамины.....	25
Аллергены, антибиотики, афлотоксины.....	26
Гормоны.....	26
Диоксаны	26
Бисфенол А	26
Диацетил.....	27
Перфтороктановая кислота.....	27
Пестициды	27
Тяжелые металлы и метилртуть.....	27
Холестерин	27
Лекция 7. Здоровый образ жизни.	29
Три главных вопроса	29
Где жить?	29
Здоровое питание.....	29

Зелень.....	29
Овощи	30
Фрукты.....	30
Зерновые и бобовые	30
Продукты, полезные для печени.....	30
Мясо и рыба	30
Пальмовое масло	30
Лекция 8. Проблема потребления энергии.	32
Мировое потребление энергии.....	32
Как изменялось потребление энергии	32
Мировые тенденции	33
Возможные пути истощения газовых ресурсов.....	33
Экологические проблемы	33
Газогидраты.....	33
Экологические проблемы добычи газа и нефти	34
Метанол	34
Лекция 9. Экологические проблемы Черного моря.	36
Важность Черного моря	36
Общие представления о Черном море	36
Климат	36
Источники загрязнения Черного моря	36
Динамика вод	36
Водный баланс	37
Солевой баланс	37
Другие гидрохимические показатели	37
Химические показатели	37
Органические экотоксиканты.....	38
Радиоактивное загрязнение	38
Цианобактерии и цианотоксины.....	38
Более поздние данные	38
Лекция 10. Состояние Байкала.	39
Вступительное слово про Байкал.....	39
Ситуация в 1980-х годах и сегодня.....	39

Химические бumerанги	39
Откуда ДДТ и другие токсиканты в Байкале?	40
Содержание органических экотоксикантов	40
Спирогира в Байкале	40

Лекция 1. Мировые химические загрязнители

Осознание человечеством экологических проблем, возникающих при чрезмерном использовании химических веществ, по существу, началось во второй половине XX столетия. Можно выделить главные экологические события в каждом десятилетии, начиная с 1950-х годов.

1950-е годы – события в Японии на берегах залива Минамата. Люди, жившие там веками, традиционно питались свежей выловленной рыбой из этого залива. В начале 1950-х годов они вдруг начали заболевать, болезнь касалась, прежде всего, головного мозга, памяти, и других подобных проблем. Умерли сотни и тысячи людей. Это была именно болезнь, а не результаты острого отравления, так как симптомы развивались в течение нескольких лет. Проблема вышла на правительственный уровень. Так как японские ученые не смогли быстро решить проблему, было решено создать международную команду. В течение семи лет работы этой комиссии выяснилось, что причиной мог быть построенный в одном из поселений на побережье залива завод по производству уксусной кислоты.

На этом заводе использовалась технология по реакции Кучерова (см. Рисунок 1). Основа реакции состоит в том, что газообразный ацетилен C_2H_2 пропускают в раствор сульфата ртути $HgSO_4$. При этом образуется альдегид уксусной кислоты CH_3COH , а дальше при окислении кислородом воздуха образуется уксусная кислота CH_3COOH .

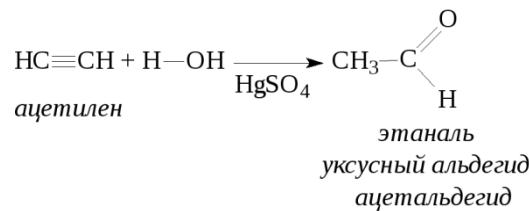


Рисунок 1. Реакция Кучерова.

Особенностью заболевания было то, что анализы умерших этого поселка показали, что в крови, мочи и тканях организма содержатся метилртутные соли $\text{CH}_3\text{-Hg-X}$ (Х – анион органической или неорганической кислоты, природа не имеет значения). Токсикант – $\text{CH}_3\text{-Hg}^+$. Откуда он образуется? Было показано, что сульфат ртути, являющийся катализатором в реакции Кучерова, попадал в сточные воды завода, поэтому в них содержались значительные количества неорганического катиона Hg^{2+} . Дальнейшие исследования показали, что этот катион взаимодействует с CH_3I (метилйодидом), который также присутствует в воде, и с аналогом витамина В12 (метилcobаланином).

При столкновении в воде с Hg^{2+} CH_3 -группа переходит на этот катион с образованием $\text{CH}_3\text{-Hg-X}$. Многие ранние смерти у рыбаков по всему миру было вызвано воздействием этого соединения на мозг и разрушением мозга, либо постепенной «потерей» мозга (уменьшением в размерах). Разрушение мозга под действием метилртутных солей называется болезнью Минамата, «потеря» мозга – болезнью

Альцгеймера. Важность этой проблемы настолько велика, что ООН обсуждает её уже почти 50 лет.

1960-е годы – ситуация с США. В 1962 году молодая журналистка Рейчел Карсон выпустила книгу, которая называлась «Безмолвная весна» («Silent spring»). Карсон поставила вопрос – почему в Америке стало слышно меньше птичьего пения. Орнитологи ответили, что причина в уменьшении количества птиц. Почему стало меньше птиц? Карсон написала письмо президенту, и по результатам письма и её книги была создана комиссия по этой проблеме в США. Ответ комиссии был неожиданный – в большинстве случаев для большинства видов, в т. ч. белоголового орлана, изображенного на гербе США, уменьшение поголовья связано с тем, что птенцы вылупляются из яиц раньше, чем положено. Несозревшие для самостоятельной жизни, при этом давлении и концентрации газов, свойственных окружающей среде, они погибали. Причиной более раннего вылупления оказалось то, что стенки яиц почему-то стали тоньше нормы. Виноват оказался широко известный тогда инсектицид – ДДТ (дихлордифенилтрихлорэтан, Рисунок 2).

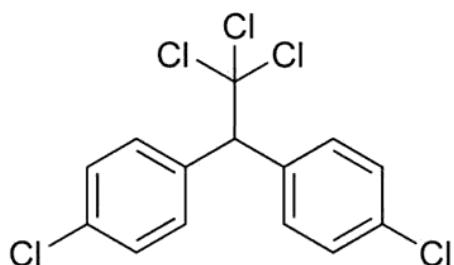


Рисунок 2. Формула ДДТ.

Когда вносят ДДТ на с/х угодья, этот белый порошок разносится ветром, и с полей и садов он может попасть куда угодно. Его действительно находят в почвах, в водах и в очень отдаленных местах. Встал вопрос – можно ли перестать использовать ДДТ? Оказалось, что значимость ДДТ гораздо выше, чем просто как инсектицида.

Немецкий ученый Пауль Мюллер в первой половине XX века показал, что ДДТ

является очень эффективным агентом против малярии – малярийные комары, чувствуя запах ДДТ и распознавая его как гибельный, улетают из этих мест. Поэтому производство ДДТ стало массовым, и крупнейшие корпорации по всему миру стали производить сотни тысяч тонн ДДТ для борьбы с эпидемиями малярии. Мюллера вручили Нобелевскую премию в 1948 году. Но в 1972-м году, после десятилетних дебатов после выхода книги Карсон, использование ДДТ было запрещено в США, Японии, СССР и других странах. Но с оговоркой к запрету – ДДТ нельзя производить только тогда, когда не нужна защита от малярии. Так как защита нужна всегда – его продолжали производить, но в гораздо более меньших масштабах.

В 1970-х годах (1976) – проблема в маленьком промышленном городке Италии Севезо. На химическом заводе, производившем химические препараты (хлорорганические полихлорированные бифенилы, хлорированные пестициды, известные как 2,4-Д, 2,4,5-Т), произошел взрыв. В атмосферу вырвалось большое облако токсичного вещества, погибло несколько тысяч человек, живших рядом и работавших там. Созданная комиссия выяснила, что в результате взрыва образовалась смесь полихлорированных

дибензодиоксинов (диоксинов) и дибензофуранов (Рисунок 3). Это самые токсичные вещества на Земле из всех когда-либо созданных. Сегодня им уделяется большое внимание, ведется контроль за тем, чтобы их не было в местах скопления людей. От диоксинов погибало большое количество людей в разных ситуациях в разных странах, например, в аэропорте Дюссельдорфа от возгорания поливинилхлорида (ПВХ, Рисунок 4) погибло 69 человек за один раз.

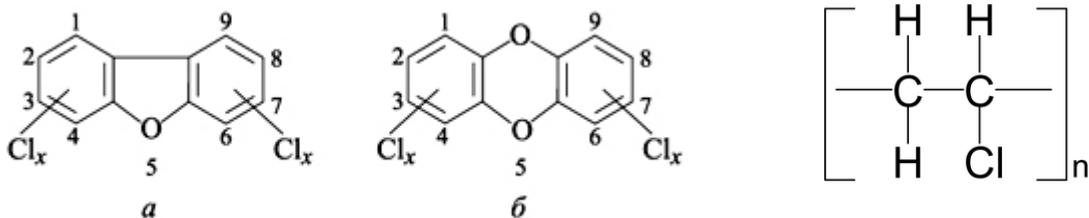


Рисунок 3. *a* - дибензодиоксин; *б* - дибензофуран.

Рисунок 4. Структурное звено ПВХ.

Также в городе Шелехове в Забайкалье погибло много людей в результате пожара на складе электротехнической продукции. Несколько десятков пожарных тушили огонь и отравились токсичными веществами в воздухе, так как командир роты не дал команды надеть противогазы. Горела поливинилхлоридная оплетка проводов, результат – удушье. Трагедия в Альпах – горнолыжный поезд вез туристов, в туннеле произошло возгорание. Поезд остановился в туннеле, вагончики были открыты. Дым от огня – это всегда источник полиядерных ароматических соединений, монооксида углерода CO (приводит к кислородному удушью), а если дрова сырье, появляются уже упомянутые диоксины (так как влага содержит хлорид-ионы, и горение органики в присутствии хлорид-ионов дает хлороганические соединения).

В 1980-е годы (1986) – авария на ЧАЭС. Произошел взрыв на третьем атомном энергоблоке, в воздухе появилось огромное количество ядерных изотопов. Массовые выбросы продолжались ещё полгода. Ветром это всё разносилось в виде радиоактивных облаков – 26 апреля 1986 года ветер дул с юга на север. Мощное радиоактивное облако пошло на Скандинавию – Швеция первая сообщила о радиоактивном дожде, сильнейшем в истории страны и мониторинга загрязнения вообще. 26 апреля шведы сообщили о взрыве на АЭС.

Дальше о таких дождях сообщали из Западной Европы (ветер менялся). Изотопы были найдены в Германии, Франции, Испании. В СССР в день победы 9 мая 1986 года в Москве шел дождь. Этот дождь был сильно загрязнен радиоактивными чернобыльскими изотопами. Но правительство ничего не сообщило, люди выходили на улицу и продолжали гулять. Количество больных с щитовидной железой увеличилось в десятки раз в последующие годы. Прекратились переносы радиоактивных отходов лишь в октябре при постройке купола над третьим реактором. Выделение изотопов продолжается до сих пор, но всё под куполом.

1990-е годы – накануне 1-й конференции ООН по безопасности и развитию в Рио-де-Жанейро опубликован документ «Наше общее будущее», который был подготовлен большой группой международных экспертов. В этом документе был введен термин «устойчивое развитие».

Гру Харлем Брунлланн, премьер-министр Норвегии, заказала исследование по содержанию полихлорированных бифенилов, диоксинов и фуранов в грудном молоке кормящих матерей, и результаты оказались печальными – содержание этих веществ превышало и превышает все допустимые нормы. За свое высказывание «матери не имеют морального права кормить своих детей грудным молоком» была отправлена на пенсию. Однако проблема никуда не исчезла.

Понятие о химических «спутниках» Земли.

Существует явление переноса химических веществ в атмосфере и гидратации этих веществ при столкновении с дождовыми или снежными облаками так, что в гидратированном виде они выпадают на Землю.

Было предложено называть такие вещества, попадающие в атмосферу с любых источников (выхлопы автомобилей, со свалок, полей, заводов) «химическими спутниками Земли». Они распространяются таким образом: ветер несет все эти вещества, они могут совершать путешествия на любые расстояния, в том числе и кругосветные. Это продолжается до тех пор, пока вещества не встретят дождевое или снежное облако, удержатся там, гидратируются и выпадут на землю с дождем или снегом.

Эта проблема очень важная для России – большая часть страны живет в приполярных районах. Следовательно, в России химические спутники, пришедшие с разных направлений, выпадают на землю часто. Поэтому, например, было запрещено сбрасывать в Москву-реку снег, собранный с улиц, так как он является источником он загрязнений и купание в Москве-реке приводит к различным заболеваниям. За полярным кругом ситуация еще хуже. ООН собрана комиссия по арктическому мониторингу, штаб-квартира находится в Осло.

Ещё одна концепция – химические «бумеранги». Например, пестициды или ДДТ запускаются в природу для увеличения урожайности с/х культур и принесения пользы человеку. Сначала ДДТ травит всех насекомых, прилетающих кормиться, но затем этот же ДДТ поступает к нам в организм из этого же самого продукта. ДДТ попадает туда через корневую систему, листья и другие органы растений, и этот вред является второй половиной петли бumerанга.

Итак, химические бумеранги решают многие задачи, но при этом оказываются и причиной многих серьезных проблем. Например, гаджеты. В органическую краску, которой покрыты гаджеты (телефоны, планшеты, телевизоры и т.д.) добавляют антипригары – чтобы предотвратить воспламенение – декабромдифениловый эфир, поглощающий тепловую энергию, выделяющуюся при сильном изменении силы тока.

Полихлорированные бифенилы работают по тому же принципу (см. выше про проблему диоксинов и фуранов). Их тоже добавляют в нефтяные масла, которыми заливают в трансформаторы на электрических подстанции, для тех же целей, что и краски для гаджетов.

Проблема заключается в том, что гаджеты нагреваются, становятся теплыми, а это значит, что эти полибромированные диэфиры, химически не связанные с краской, легко летят в атмосферу и попадают в организм человека и разрушают внутренние органы.

Учитывая, что к началу 90-х годов к первой конференции ООН по безопасности было накоплено значительное количество фактов о негативном воздействии разнообразных химических токсикантов на организм человека, ООН было принято решение о подписании международной конвенции по запрещению использования и производства наиболее опасных химических веществ. Была создана комиссия по выявлению приоритетных токсических веществ для контроля за ними. На сегодняшний день известно около 40 млн. химических веществ, большая часть которых – синтетические. Проводились испытания свойств этих веществ и давалось разрешение на их использование в мирных целях. Но всё-таки есть химический бумеранг, и есть серьезные проблемы от этих веществ.

На самом деле, комиссией было выявлено, что таких приоритетных токсикантов – около 300-400 соединений. Но так как речь шла о том, что эти соединения нужно мониторировать – следить за концентрацией и передвижением в среде – страны финансово не могут себе позволить следить за судьбой всех 300 веществ в связи с дорогим оборудованием и высокой ценой анализов. Список сократили до десяти веществ. После сокращения оказалось, что все десять были хлорорганическими соединениями (альдрин, гептахлор, ДДТ, мирекс и другие, см. Рисунок 5, 6). Были ещё полихлорированные бифенилы (ПХБ) и гексахлорбензол (I-II класс опасности) – они использовались для салютов и фейерверков. А это очень сильные канцерогены.

Удалось увеличить число контролируемых токсикантов до 12 – внести полихлорированные дibenзодиоксины и дibenзофураны. Химикам запрещено получать их в лабораториях, однако некоторые люди синтезируют их нелегально – случай с отравлением предыдущего президента Украины Ющенко. Развивается болезнь хлоракне.

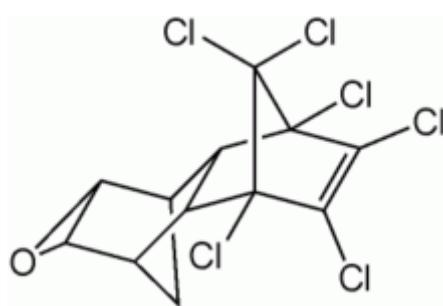


Рисунок 5. Альдрин.

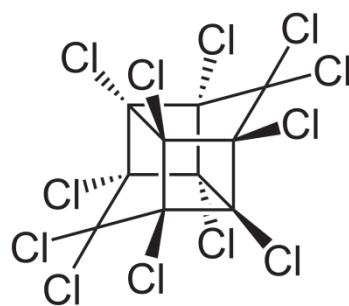


Рисунок 6. Мирекс.

Лекция 2. Бытовые загрязнители

Основные источники стойких токсичных веществ – промышленность, нефтепродукты, термические производства (металлургия, производства стройматериалов и т.д.) и другое.

Промышленность (любые виды производства, от тяжелой до легкой) образует стойкие химические загрязнители. Так как человеку нравится всё отбеливать (текстиль, бумагу, например), для этого используются много молекулярного хлора. Он же используется для производства хлорированных химикатов (см. предыдущую лекцию).

Нефтепродукты и катализаторы – тут тоже широко используется хлор. Отсюда – Стокгольмская конвенция, рассматривая большой список токсичных веществ, остановила своё внимание, прежде всего, на хлорорганических веществах. В списке 12 самых опасных веществ все хлорорганические. В расширенном списке из дополнительных 16 веществ, половина из них – либо хлорорганические, либо броморганические вещества о которых говорили в прошлый раз.

Ко всем термическим производствам нужно особое внимание. Металлургия, производство стекла, керамики, известняка, кирпича требуют очень высокие температуры – происходят процессы сжигания в печах. Проблема в том, что если эти процессы при температуре ниже 1200 градусов, то хлорорганические вещества остаются устойчивыми. При температуре 1200 градусов и выше они сгорают до менее токсичных оксидов. Эта же проблема и с мусоросжигательными заводами – они бывают эффективными и неэффективными. В первых в печах обеспечивается круглогодично и круглогодично температура 1200 и выше, тогда хлорорганика горит до CO_2 , H_2O и других веществ, менее токсичных, чем диоксины и фураны. Если температура ниже – кроме вреда населению завод ничего хорошего не приносит. Полноценный мусоросжигательный завод стоит порядка 600 млн. евро. Если завод не справляется – диоксины и фураны летят из трубы и становятся химическими спутниками Земли.

Человеку стоит пересмотреть роль огня в своей жизни. Любая еда, приготовленная на дровах или углях, содержит в себе большое количество канцерогенных веществ – бензопирена и диоксинов (Рисунок 7 и Рисунок 3а). Поэтому сжигание угля, нефти, древесины, биомассы и т.д. – очень опасные процессы, и без особой необходимости этого делать не надо. Продукты горения – все канцерогенные (кроме CO_2 и H_2O), и аналитические исследования показывают, что в дыме их всегда большое количество, а также много монооксида углерода. CO – очень сильный токсикант, так как, попадая в организм, связывается с двухвалентным катионом железа в гемоглобине крови и образует прочный комплекс, лишая гемоглобин возможности связаться с кислородом воздуха и переносить его по организму.

Про триметилмышьяк: как погиб Наполеон – во многих источниках написано, что он отправлен мышьяком. Так ли это? Правильный ответ – да. Наполеон отравился соединением мышьяка – триметилмышьяком (Рисунок 8), газообразным веществом при комнатной температуре. Откуда оно взялось на острове Святой Елены? Дело в том, что

Наполеон поселился в небольшом домике, где до этого делали ремонт и наклеили обои, которые уже существовали в XIX веке. В принципе, по словам историков, кроме Наполеона в таких мышьяковых комнатах погибло очень много людей. Эксперты проанализировали волосы и другие остатки Наполеона и нашли в них триметилмышьяк с помощью газовой хроматографии и других методов. Они выяснили, что в качестве пигмента краски, которой были покрашены обои, использовался арсенит натрия – NaAsO_2 , натриевая соль мышьяковистой кислоты. Встал вопрос – как она превратилась в триметилмышьяк? Ответственна за это была обойная моль. Ученые были инсценированы все условия жизни, плюс, туда поместили моль. Выяснилось, что моль ответственна за протекание шестистадийного химического процесса, где попарно идут два одноэлектронных переноса с AsO^{2-} : один e^- переносится на бумажную матрицу (обои), а потом из бумаги идет взаимодействие с молекулами, содержащими CH_3 -группы. И так три раза попарные реакции. Получается триметилмышьяк, который из-за газообразности переходит в атмосферу комнаты и травит людей, живущих в ней.

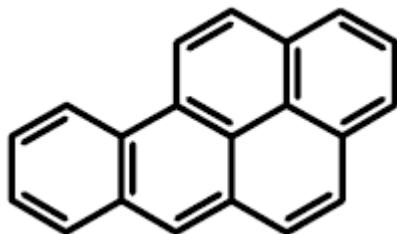


Рисунок 7. Бензопирен.

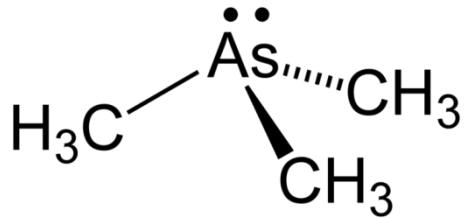


Рисунок 8. Триметилмышьяк.

Отбеливатели – гипохлорит кальция/натрия ($\text{Ca}(\text{ClO})_2$ и $\text{Na}(\text{ClO})_2$). Растворы гипохлоритов мало отличаются от раствора хлора в воде. Гипохлорит натрия также рассыпают в местах, где много грызунов и тараканов – так как это высокотоксичное соединение, и все животные умирают. Также гипохлориты используют при переработках – например, очистка бумаги, нефти. Бумагу, как известно, хлорируют до белого состояния.

Проблема размещения отходов. Что находится в отходах? Зола, пестициды, пищевые продукты, бумага, картон, ПВХ и масса всего остального. Всё это свозится на свалку. Свалка растет, и образуется «тело» свалки. Жидкости и продукты высыпаются и выливаются, перемешиваются, идут химические реакции. При прогревании солнцем свалка начинает гореть изнутри – и все образованные вещества летят как токсичное облако.

Раздельный сбор мусора. В России эта мудрая инициатива родилась ещё в Советском Союзе. Из остатков бумаги и картона можно делать новые бумагу и картон. С пищевыми отходами проще всего – их можно сжечь. Но уже есть бизнес по превращению пищевых отходов в энергию. Это выглядит так: вырывается котлован 500 м (ширина) * 50 м (длина) * 10 м (глубина), и на дно укладывается пластиковый мешок

этих размеров из 15 мм черного полипропилена. Крышка мешка сделана на молниях, а в крыше есть отверстия для отходящих труб – по ним идет метан, который образуется в мешке под действием метанфикссирующих бактерий. В мешке идут процессы, которые превращают пищевые отходы в метан. И этот газ продают. Остатки (кости и др.) везут на перерабатывающий завод. Такие полигоны уже есть в Волгограде, Омске, Екатеринбурге и других городах России.

Какие ещё основные проблемы существуют? Для здоровья – загрязнения воздуха в больших городах. Смог = smoke + fog – дымный туман. Качество питьевой воды настолько низкое, что невозможно пить воду из рек и озер. Загрязнение происходит как химическое, так и микробиологическое. Раньше для устранения микробов хлорировали воду и обеззараживали. Но потом поняли, что при этом образуется хлорорганика – ведь как раз при убийстве этих микробов выделяется органика, а также гумус присутствует в воде, это взаимодействует с хлором, превращается токсичная хлорорганика. Сейчас удаляют хлорорганику активированным углем, и существуют нормы, до какого уровня нужно удалять хлорорганику.

Загрязнение продуктов питания – с/х растения и животные питаются на полях, куда выпадают химические спутники. Дальше это попадает на тарелки потребителю. Плюс, нечистоплотные производители пищевых продуктов в погоне за выгодой, заменяют органические продукты на синтетические канцерогенные.

Ещё раз про проблему свалок. Как следствие их появления – аккумуляция стойких токсичных веществ в пищевых цепях и влияние их на здоровье населения. На примере байкальской воды: химические вещества от воды к фитопланктону, потом к зоопланктону, мелкие рыбы, крупные рыбы, ракообразные, наконец, байкальскую нерпу и жителям Байкала, которые привыкли питаться байкальскими водными продуктами.

Лекция 3. Химия воды.

Вся жизнь произошла из воды, вся биота содержит значительное количество воды – поэтому она источник и хранитель жизни.

Воде уделяют первостепенное внимание, оценивают состояние водных ресурсов и принимают все меры, чтобы эти ресурсы сохранять. Есть очень важные цифры по этому поводу:

Общий объем воды на планете 1,38 млрд кубокилометров. Из них 97,4% - соленые воды, содержащие соли хлора – поэтому раздражают кожу и слизистые. Особую ценность представляют пресные воды. Из них только 0,26% могут быть использованы в качестве питьевой воды. По мере роста населения Земли потребность в воде увеличивается. Вроде бы, человек должен с особым почтением относиться к воде, но проблема в том, что большинство людей экологически невежественны. Отсюда поведение к природным ресурсам. Пресной водой моют автомобили и тротуары – а это та же вода, которую мы могли бы пить.

Важнейший момент в использовании воды – осознание того, как происходит круговорот воды в природе (Рисунок 9). Вода испаряется с поверхности Мирового океана. Образуются облака (клUSTERы воды), накапливают большую массу, под тяжестью которой не выдерживают и выпадают на Землю, попадая в Мировой океан. Иногда наблюдается разбавление моря пресной водой. В которой, см. предыдущую лекцию, содержатся токсичные вещества. Это надо учитывать при приготовлении питьевой воды.



Рисунок 10. Круговорот воды в природе.

Очистка сточных вод с различных предприятий. Как чистят воду, прежде чем сбрасывать её водоём? В реки, когда они проходят через города, вливают огромное количество сточных вод. Эти воды предварительно очищают от веществ до уровней, разрешенных санитарными организациями, министерством здравоохранения. Позволительные уровни устанавливаются такие, которые не наносят ущерба здоровью людей.

Три блока в очистных сооружениях:

- механический, освобождает воду от механических примесей (пластик, стекло и др.).
- биологический – микроорганизмы, утилизирующие остатки нефти, красок и других преимущественно органических материалов;
- химический – самый значимый по объему задержания токсичных веществ.

Механический блок – большая ванна из нержавеющей стали или прочного пластика. Чтобы очистить от механических загрязнителей, ставится решетка-расческа, на зубьях которой всё задерживается. Рабочие специальными баграми вытаскивают это всё. Важно иметь в виду, что более мелкие частицы всё равно могут проникнуть дальше. Они под весом собственной тяжести осаждаются или «седиментируют». В результате вода, которая остается на поверхности, более-менее очищена и идет дальше.

Второй этап механической очистки – очистка от плавающих на поверхности воды масел (нефтепродуктов, например). Сверху сооружение накрывает раздвигающаяся крышка, чтобы наблюдать, что происходит. Внизу – большая ванна со склоненным дном. Через трубу сюда заходит вода и на пути этой воды перегородка во всю ширину ванны. Перегородка ставится не до дна, а внизу есть щель. Вся органика (жиры, масла и нефтепродукты) имеет удельный вес меньше единицы, меньше удельного веса воды и плавает на поверхности. Масла задерживаются на перегородке, а чистая вода проходит через щель внизу, поднимается с другой стороны и выходит через трубу наружу. Это не 100% очистка, но довольно эффективная.

Есть ещё одна часть механической очистки: опять перегородка, вода спускается вниз, осаждаются мелкие частицы, более-менее чистая вода проходит дальше. Но здесь в ванне поставлен транспортер с лентой шириной с ванну, чтобы часть частичек, оставшихся в воде, прилипала к поверхности ленты транспортера, который совершает круговые движения через дно, бока ванны и поверху воды. Частички сбрасываются на дно и составляют компанию тем, которые осели сами собой. Вода через трубу выходит более-менее приличная с точки зрения механической очистки.

Далее на пути потока этой воды возникают части **биологической очистки**. Это некий круглый сосуд, погруженный в вырытую яму в земле. Внутрь ставится вертушка, засыпается всё пространство в этой ванне некоторыми природными неорганическими материалами (глина, квасцы и др.) с высоко развитой поверхностью. Чтобы при запуске биологического штамма, микроорганизмы расселялись по порам на поверхности максимально широко и глубоко. Эти штаммы питаются органикой, которую надо

утилизировать в воде и помогают её окислить – биоутилизация. Всё окисляется до CO_2 и H_2O . Многим бактериям удается это сделать. Вертушка перемешивают всю эту массу воды с органикой.

Дальше снова большая ванна для биологической очистки. Есть загрязненная вода и кислород. Очистные сооружения всегда делаются на открытом воздухе. Как обеспечить интенсивный доступ кислорода – в ванну добавляется ещё одна труба с душевыми насадками, в нее подается сжатый воздух. Эта трубка на дне ванны и кислород поднимается между комками глины и обеспечивает микробиоту кислородом.

Принципы очистки с помощью **химического осаждения**. Блок состоит из шести водоемов, по пути делаются разные анализы и в зависимости от этого добавляются разные вещества. Если там тяжелые металлы – добавляют щелочи (например, натриевые), чтобы осадить в виде нерастворимых гидроксидов. Дальше – ставится специальный сосуд, в котором содержатся соли трехвалентного железа или алюминия. Они обладают крупными размерами, и с ними по донорно-акцепторным механизмам вступают во взаимодействие органические доноры электронов, образуя соли, которые дальше вывозят для захоронений. Есть другой блок – *флоккулярная камера* (*флоккулы* – более-менее круглые частицы). Это частицы, плавающие на поверхности раствора, которые не осаждаются. Они как раз формируются из этих Fe^{3+} и Al^{3+} и налипших загрязнителей. Так, органические вещества осаждаются за счет электростатического притяжения катионов металлов и хвостов карбоновых кислот органических соединений. Образуются соли карбоновых кислот. Металлоорганическими соединениями (в т.ч. токсикантами) называют те, где непосредственная связь С-Ме. Если металл связан с кислородом, азотом или чем-то другим – это уже предмет изучения координационной химии.

Что с этими флоккулами происходит, когда добавляются ионы Al или Fe? Они гидратируются. Микрофлоккулы при добавлении избытка металлов, формируют макрофлоккулы – частицы с большими размерами. Но даже они не обязательно будут осаждаться. Нужно будет решать, что с этим делать, в таком случае. Если специальные приёмы перевода катионов в микрофлоккулы, а затем в макрофлоккулы. Есть осадители – поликариламид, например (Рисунок 11).

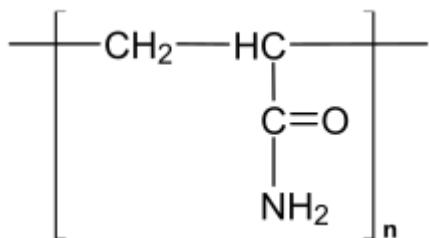


Рисунок 11. Структурное звено полиакриламида.

Изменение кислотности среды. Так как в сточные воды могут попадать щелочи или кислоты, нужно осуществлять их нейтрализацию. Это достаточно просто – есть автоматические титраторы, а на компьютерах стоит ПО, регулирующее подачу кислот или оснований в воду, в зависимости от их pH.

Дальше проблема – осаждение тяжелых металлов. И к кадмию, и к меди, и к хрому добавляются щелочи, и они осаждаются в виде гидроксидов. Хром составляет самую сложную проблему здесь, так как может существовать в шести степенях окисления – от +1 до +6. В степени окисления 6+ он самый опасный – канцерогенный. Это, например, бихромат калия $K_2Cr_2O_7$. Хром поэтому осаждают в две стадии – сначала восстанавливают и добавляют сульфит-анион (Na_2SO_4) и восстанавливают до Cr^{3+} . Он не токсичен, его дальше осаждают щелочью.

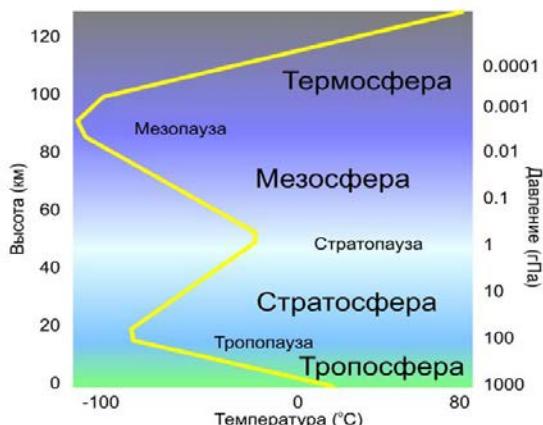
Бывают случаи специфические, например, раствор цианидов. Такие растворы образуются при золотодобыче. Золото из породы могут извлекать с помощью ртути (образование амальгамы ртути). Потом на амальгаму действуют щелочью, ртуть смывают, и остается чистое золото. Другой способ – золотоносную породу можно сразу (и это более дешевый способ) промывать раствором $NaCN$. Золото образует анион $Au(CN)_6^{4-}$. Из него легко извлекать чистое золото, но образуется огромное количество загрязненных сточных вод. Чтобы очистить эти воды с цианидом, нужно обрабатывать перекисью водорода.

Как ещё можно очищать водные растворы органики? Можно пропускать через большие баки, в которые подается горючая смесь, и органика выгорает.

Таким образом, химические способы сводятся к тому, что образуются флоккулярные системы, дальше нормализуется pH, потом осаждаются все металлы, дальше ОВР для окисления цианидов и др., затем выжигание органики из растворов. На этом заканчивается система очистки, и очистные сооружения получают широкое распространение.

Лекция 4. Химия атмосферы.

Строение атмосферы:



Важно знать температурный профиль атмосферы над поверхностью Земли. В зависимости от температуры меняются скорости химических реакций. Температура у поверхности, например, +20, затем, при высоте около 10 км примерно -60 градусов. Этот перепад в 80 градусов сильно замедляет процессы. В стратосфере (40 км) температура такая же, как на поверхности Земли. При переходе в мезосферу температура снова падает на существенную величину -90 – -100 градусов. Это 60-80 км, дальше термосфера, космос (Рисунок 12).

Рисунок 32. Строение атмосферы.

О составе воздуха: когда не было биосферы и жизни известно, что атмосфера состояла из CO₂, который извергался вулканами. До тех пор, пока 1,5-2 млрд. лет назад в водах Земли не появились цианобактерии и не стали выделять кислород, состав атмосферы был совсем другой. Сегодня в атмосфере больше всего азота – 78,08%. Кислорода – 20,95%, что в 4 раза меньше. На третьем месте аргон 0,93%. Только на четвертом месте диоксид углерода, которого 0,034%. Но в последнее время говорят, что концентрация CO₂ выросла до 0,04%. Диоксид углерода является эталонным парниковым газом, его коэффициент равен 1, а вклады в парниковый эффект других газов измеряются относительно CO₂. Другие газы – метан – коэффициент в 24,9 раза выше. У N₂O (закись азота, веселящий газ) – в 109 раз выше. Но CO₂ – главный парниковый газ, потому что его больше всего из них в атмосфере, и он вносит 75% в суммарный парниковый эффект; CH₄ – 15%, закись азота – 8%, остальные 2% это фреоны, гексафторид серы и др. Неона в атмосфере 0,002%. Можно выделять неон из атмосферы и использовать его в рекламных вывесках и др. Гелия в атмосфере 0,0005%. Для гелия показано, что он обладает сверхтекучестью при сверхнизких температурах (показали Ландау и Капица).

Под действием солнечного света в атмосфере протекают химические реакции.

Наиболее интересные превращения для жизни человека и растений, и животных:

1 – действие света на диоксид азота и разлагает на NO и атомарный кислород, а он взаимодействует с молекулярным кислородом и дает озон в приземном слое атмосфере. Озон очень опасен для живых организмов, так как химически очень активен. Но на высоте 22 км озон создает защитный слой, который не пропускает у/ф. В 1985 году были обнаружены озоновые дыры, но эту проблему удалось решить.

2 – под действием света озон может обратно разлагаться на O₂ и атомарный кислород, последний, взаимодействуя с водой, дает два гидроксильных радикала. Атомарного кислорода очень много в атмосфере, особенно в городах. Так как много диоксида азота,

а он берется при сжигании всех видов топлива (нефти, газа, бензина). Вызывает бронхиальную астму и способствует возникновению ишемической болезни сердца. В атмосфере NO взаимодействует с водой и в виде азотной кислоты с помощью дождей выпадает на водные и территориальные экосистемы. В водных экосистемах цианобактерии метаболизируют нитрат и нитрит в соединения в гетероциклические цианотоксины, которые обладают высокой токсичностью, поэтому водоемы уже не могут использоваться для купания, питья, ловли рыбы. Этой проблеме уделяется большое внимание.

Ещё одна важная молекула в атмосфере – формальдегид HCO. Он образуется вследствие неполного сгорания нефти, газа, древесины, угля, разлагается под действием света в радикал HCO[•], который дальше взаимодействуя с кислородом дает гидроперекисный радикал и молекулу CO. Это очень печальная вещь, потому что CO присутствует в атмосфере городов, страдают люди и городские животные. Почему – см. предыдущую лекцию. Связывается с гемоглобином и блокирует перенос кислорода.

Следующая проблема – метан, которого выбрасывается много из всех скважин, которые бурят для нефтедобычи, добычи метана.

Вклад метана в общий парниковый эффект около 15%, он взаимодействует с гидроксильными радикалами в воздухе, образуется метильный радикал, который взаимодействует с кислородом и дает гидроперекисный радикал. Череда радикальных реакций, суммирование которых показывает, что в присутствие оксида азота образуется CO₂, H₂O и из каждой метана четыре молекулы диоксида азота (который приводит к ишемии, бронхиальной астме, нитрат ионов в атмосфере – цианотоксины).

Ещё одна проблема: природное топливо (нефть, газ, уголь, древесина) содержит не только органические соединения азота, но и серы. В процессе сжигания образуется SO₂, он взаимодействует с O₂, H₂O в присутствии NO дает и нитрит ион NO₂⁻, и H₂SO₄. После дождя азотная и серная, азотистая кислоты выпадают на поверхности земли и водоемов. Получается кислый смог из очень агрессивных веществ. Кислый смог – это повышение концентрации в атмосфере SO₂, SO₃, приводит к хроническим бронхитам, которые разрушают горло. Лондон, Афины, турецкие и китайские города – там большая проблема смога.

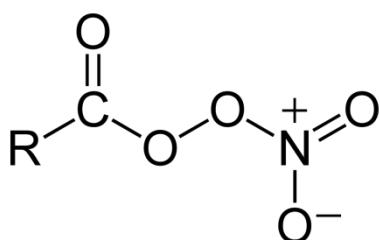


Рисунок 13. Формула пероксиацетилнитратов.

Кроме кислого смога, второй тип смога – Лос-анджелесский смог, фотохимический смог. Огромное число реакций веществ, выбрасываемых в атмосферу, ведут к образованию пероксиацетилнитрата (CH₃-CO(O)₂-NO₂, Рисунок 13). В безветренные дни (Лос-Анджелес с 3х сторон окружен горами) люди не могли выйти на улицу – распухал нос и сильно слезились глаза из-за этого соединения. В Китае несколько лет назад правительство выделило 200 млрд. долларов на предотвращение выброса SO₂ и N₂O.

Ситуация с озоном. На высоте 22 км (стратосфера) располагается озоновый слой – защитный слой от жесткого у/ф. В марте 1985 года

английские астрофизики зафиксировали озоновые дыры над Австралией. Риск – рак кожи от сильного Солнечного излучения. В апреле 1985 г в Вене собрались министры. В 1974 году в Nature была опубликована статья профессора Роланда о том, что хладагенты фреоны вылетают через трещины в холодильниках, летят в стратосферу и там взаимодействуют, происходит разрыв связи C–Cl, дальше Cl взаимодействует с озоном, образуется хлороксидный радикал и молекула кислорода, хлороксидный радикал взаимодействует с другой молекулой озона, снова получается атом хлора и две молекулы O₂. Таким образом, одна молекула фреона разрушала две молекулы O₃. Так происходило разрушение озонового слоя Земли. Роланду была присуждена Нобелевская премия за предсказание разрушения озонового слоя Земли.

В 1985 в Вене договорились регулировать производство фреонов. Но в 1987 зарегистрировали новые озоновые дыры. Снова произошла конференция в Канаде, был принят Монреальский протокол, обязующий страны на 50% сократить производство фреонов. В 1988-89 годах – новые данные об озоновых дырах. В 1990-м году в Лондоне приняли добавление к протоколу – до конца столетия полностью запретить продажу и производство фреонов.

Сейчас новый хладагент в холодильниках – это циклопентан. Он не содержит лабильных связей, не такой летучий, как фреон, и не поднимается на такую высоту.

В СССР была определенная философия по развитию промышленности – ей отдавалось предпочтение по сравнению с экологией. До войны даже выпускались плакаты – черно-белые от дыма труб – с подписью «дыхание советской России». Приоритет отдавался экономике.

В 1556 году немецкий химик и врач Георг Агрикола придумал двухэтажную плавильню, чтобы сделать процесс получения руды более экологичным. На втором этаже выхлопные газы не сразу бы попадали в атмосферу, а сначала в чаны с водой, которая должна была поглощать газы – и газы бы очищались, и получали бы HNO₃ и H₂SO₄.

Лекция 5. Методы очистки газов.

Проблема очистки газов не нова. В 1556 г немецкий химик Георг Агрикола поставил вопрос о том, что получение металлов из руд, нужно обязательно производить в специальных двухэтажных плавильнях. На первом этаже располагались бы сами печи, в которых плавились руды, на втором этаже – помещение, из которого отходящие газы могли бы выходить в атмосферу. Идея заключалась в том, что на втором этаже стояли бы также чаны с водой, а оксиды азота и серы, выделяющиеся при плавлении руд, поглощались бы водой в чанах, образовывались бы азотная и серная кислоты. Два зайца – очистка газов от самых токсичных оксидов, а во-вторых экономический эффект. Пример показывает, что охрана окружающей среды может быть не только затратной, но и прибыльной.

Дальше этот принцип старались всегда реализовывать. Есть целый ряд методов (порядка десяти) очистки отходящих газов (транспортных, энергетических) с помощью разных устройств, разработанных в разных странах.

В первую очередь, речь об очистных установках «Циклон». Очистка отходящих газов от твердых частиц – взвешенных веществ. Взвешенные вещества классифицируют на частицы диаметром 2,5 микрона или 10 микрон. 10 микрон, проходя через носоглотку, где-то могут задерживаться – на уровне бронхов, например, и не обязательно попадут в легкие. 2,5-микронные частицы – более опасные, попадают в легкие. Проблема не только в том, что это твердые частицы (сами по себе они могут быть безопасными – песчинка, например, SiO_2 не взаимодействует с молекулами организма и может повредить организм только механически). Но когда на частичке находятся токсичные молекулы (формальдегид, бензолы, бензапирен – канцероген I класса опасности), тогда это серьезная угроза инициирования рака легких.

Поэтому за этими частицами ведется наблюдение и мониторинг, стараются предотвращать их выбросы. Установка «Циклон» (Рисунок 14) работает так: по трубе входит загрязненный газ, дальше он входит в корпус, частицы под своей тяжестью совершают круговые движения вокруг центрального стержня и осаждаются, а очищенный воздух поднимается вверх и выходит в атмосферу. Есть бункер по сбору этих осажденных частиц. Их положено захоранивать как токсичные отходы. Важно иметь в виду, что в установке типа «Циклон» загрязненный воздух проходит много последовательных одинаковых стадий очистки, а лишь потом идет в атмосферу. Поэтому установка может называться «Мультициклон», так как множественная очистка и осаждение веществ.

Другой тип установок – установки с электрофильтрами. Большие сооружения (Рисунок 15). Принцип: если входят вместе с газами полярные вещества, ионные, то в каждый из блоков устанавливаются электроды – катод и анод. Под действием электрического поля молекулы разделяются и претерпевают электрохимические превращения. Разрушаются токсические вещества электрически (растаскивается на полярные части).

И «Циклон», и электрофильтры – это лишь части систем очистки, так как очищаются только определенные типы веществ.

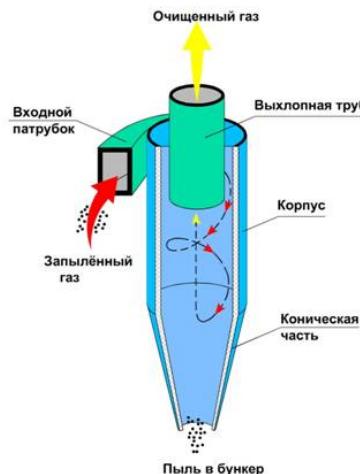


Рисунок 14. Установка «Циклон»

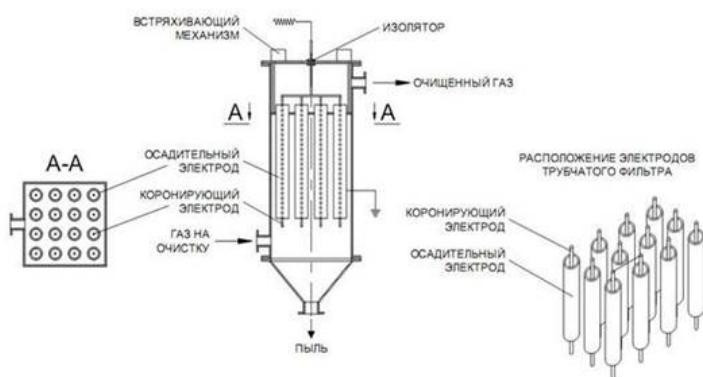


Рисунок 15. Электрофильтр.

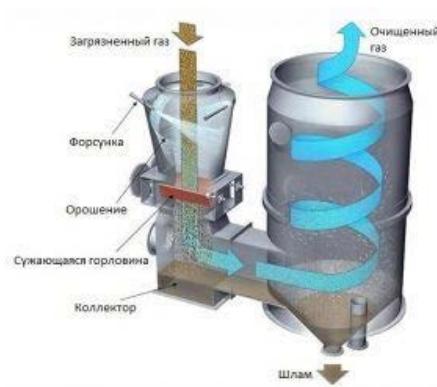


Рисунок 46. Установка Вентури.

поднимается в верхнюю часть камеры и выходит в атмосферу. Всё, что скапливается в результате промывки, собирается и захоранивается на полигонах.

Традиционно, много внимания уделяется методам поглощения токсичных веществ. Поглотители – адсорбенты (поглощение поверхностью) или адсорбенты (поглощение объемом). Выглядит так: в камеру вводится отходящий загрязненный газ, поднимается вверх, а дальше несколько слоев разных поглащающих веществ (активированный уголь, другие сорбенты). Сколько могут работать эти адсорбенты и абсорбенты? Зависит от сорбционной ёмкости. Известно, что для данного типа газов типичные токсичные вещества выбрасываются с определенной скоростью в час. Зная, какова сорбционная ёмкость сорбента, узнаем, через какое время сорбционные материалы заполняются. Надо внимательно следить, чтобы сорбирующие материалы не заполнялись, иначе пойдут процессы десорбции – газы не будут очищаться, а наоборот будут забирать с фильтра излишки.

Интересный подход, предложенный итальянским инженером Вентури – промывка отходящих газов по методу Вентури (Рисунок 16). Есть камеры Вентури, в которые вводится загрязненная атмосфера, а внутри специальные стенки с изгибами и отклонениями. Газы входят, проходят между внешней и внутренними стенками и попадают в активную зону. В ней газ подвергается промывке – «душ». Направляется струя воды, которая может содержать ПАВы для более эффективного связывания веществ. Идет промывка газов, вещества осаждаются, а очищенный газ

На основе органического сжигания: похоже на сжигание веществ при очистке воды. На выходе отходящих газов стоит печь, которая обеспечивает окисление органики до высших оксидов. Температура должна быть выше 1200 градусов. Если ниже – фураны, например, не окисляются и летят в атмосферу обратно и загрязняют её. Это значит, что печи должны работать круглогодично в таком режиме целыми днями. Это создает большие технические проблемы. Заводы такие стоят 600 млн. евро.

К вопросу сочетания интересов экономики и экологии. Например, крупный химический завод. Очистные сооружения – башни. Предположим, в качестве отходящего газа есть SO_2 , который входит в нижнюю камеру. Например, его встречает «душ» – тогда получается серная кислота. Либо раствор сульфата кальция – чтобы если в отходящем газе CO_2 в больших количествах, можно получать гипс. Т.е. если промывать определенными растворами, можно получать экономически выгодные процессы.

Автомобильные нейтрализаторы. Особенно актуальны в мегаполисах – до 95% загрязнения атмосферы происходит от транспорта, так как, например, заводы в Москве стараются убирать за черту города. В первую десятку и дальше самых загрязненных городов входят индийские и китайские города (на 1 месте – Дели). Если в Китае введены жесткие меры на ограничение покупки автотранспорта (право купить автомобиль выигрывается в лотерее). Даже если выиграли по лотерее и выбрали автомобиль, вы платите цену автомобиля за номера. Китайское правительство выделила более 200 млрд. долларов на программу предотвращения загрязнения в китайских городах.

Как пытаются уменьшить выбросы из выхлопных труб автомобиля: в камеру, созданную для глушения звука автомобиля, расположенную на выхлопной трубе, туда вносится каталитическое устройство – выкладывается изнутри керамикой, на которой нанесены специально приготовленные благородные металлы (палладий, родий и другие). Они очень дорогие, поэтому такое устройство вкладывает до 10% от стоимости автомобиля. В некоторых городах вводится запрет на выезд машины без катализаторов-нейтрализаторов. Нейтрализаторы обеспечивают 1) полное окисление углеродсодержащих токсикантов (органических) – до CO_2 и H_2O , 2) нейтрализаторы модифицированы так, что частично превращают диоксид азота в молекулярный азот. Основная задача химиков – повысить выход второй реакции.

Лекция 6. Химическая безопасность продуктов питания.

Так как растет число химических препаратов, используемых при производстве и хранении овощей, фруктов, выращивании животных, птицы, рыбопроизводства, оказывается, что всё больше токсикантов попадает в продукты питания. Это надо отслеживать и предотвращать.

Нитраты, нитриты, нитрозамины. Это азотсодержащие вещества, соли азотной и азотистой кислоты, которые используются в качестве минеральных удобрений. Проблема в том, что нитраты в живых организмах восстанавливаются до нитритов, а нитриты являются приоритетными токсикантами, на которые нормы по предельно допустимым концентрациям в десять раз более жесткие, чем по нитритам. Так что термин «нитратное отравление» на самом деле относится к нитритам, которые потом в ходе биохимических циклов превращаются в NO, который потом взаимодействует с азотом в аминокислотах, белках и образует N-нитрозамины (Рисунок 17). Это еще более токсичные, канцерогенные вещества. Они образуются в значительных количествах, и их образование нужно отслеживать в первую очередь.

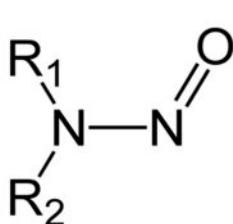


Рисунок 17. N-нитрозамины.

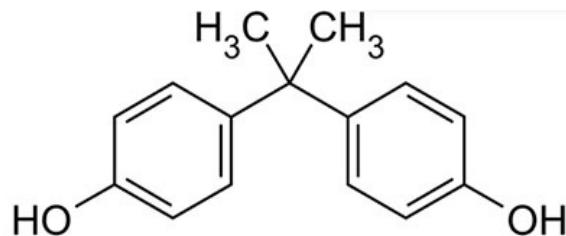


Рисунок 18. Бисфенол А.

Взрослые люди легко переносят 150-200 мг нитратов в день. Но 500 мг – уже предельно допустимая доза. Грудные дети получают отравление уже при 10 мг. Особенно опасны бахчевые культуры – арбузы и дыни, для которых нужна очень тщательная проверка покупателями. Например, вырезается кусок арбуза при покупке, прикладывается элемент пищевых тестеров, которые мгновенно определяют содержание нитратов.

N-нитрозамины, вызывающие мутагенез, также встречаются в сырокопченых колбасах, жареном беконе, ливерной колбасе, в пиве (в темном больше, чем в светлом) и в разнообразных соленьях. Концентрация нитратов в овощах и с/х культурах меняется в широких пределах. Например, свёкла – 1070 г/кг, морковь – 180 мг/кг, картофель – 170 мг/кг. Такие значения характерны для ранних урожаев.

Нитраты, содержащиеся в пище кормящих матерей, попадают в грудное молоко, что приводит к отравлению детей, так как внутренняя защита от нитратов развивается только к концу первого года жизни. В пищеварительной системе, метаболиты нитратов взаимодействуют с гемоглобином, окисляя Fe^{2+} в Fe^{3+} , что затрудняет эффективный перенос кислорода к мышцам, мозгу и конечностям. Образуется вместо нормального гемоглобина метгемоглобин. С железом образуется оксигидроксид железа, который откладывается в мышцах и развивает мышечную анемию. Болезнь свойственна для людей, живущих на побережье Средиземного моря, так как Fe^{3+} скапливается в отложениях в этом месте. Если нитраты получают беременные женщины, то ребенок

рождается с многочисленными пороками и с голубой кожей – метгемоглобинемия или синдром «голубого ребенка».

Нитраты способствуют развитию патогенной кишечной микрофлоры, выделяющей токсины. Для взрослых смертельная доза нитратов – от 8 до 14 грамм, острые отравления наступают при дозе от 1,4 грамма.

Нитрозамины – стабильные токсичные вещества, обладающие канцерогенным эффектом, тератогенным (передаются на детей), иммунодепрессивным эффектами, действуют на печень, лимфатическую и кровеносную системы. Это подтверждают многочисленные многолетние исследования. Образуются при жарке, солении и длительном хранении сваренных продуктов. Быстрее всего образуются в организме в реакциях нитратов и нитритов. Допустимое содержание в продуктах – 2-4 мкг на 1 кг продуктов.

Аллергены.

Аллергическая реакция – специфическая реакция каждого организма. Симптомы могут появляться до 10 суток после контакта с аллергеном.

Следующая проблема пищевых продуктов – антибиотики. По определению это антибактериальные вещества, извлекаемые из растительных и животных клеток. Так было вначале, сейчас уже разработано множество методов синтеза. Способны избирательно подавлять рост и развитие определенных микроорганизмов. Широко используются в животноводстве и попадают в молочные и мясные продукты. Являются ядовитыми и опасными веществами для людей.

Открыты афлатоксины – группы токсинов, продуцируемых плесневыми грибами рода аспергилл, часто загрязняют неправильно хранившиеся орехи (арахис), зерно, муку и другие продукты (неправильная влажность, температура и другое). Открыты в 1960-м году после массовой гибели индеек в Великобритании.

Важный фактор – это гормоны. Гормональный уровень определяет психологический статус, физиологический статус, половой статус. Диметилфталат в резиновых игрушках может смещать фон половых гормонов у детей и влиять на их поведение в будущем.

Самыми высокотоксичными веществами, созданными человеком, являются полихлорированные диоксины и дibenзофураны. Их находят везде – даже в Арктике и Антарктике, благодаря выпадению со снегом. В жировых тканях белых медведей и пингвинов их также находят. На уровне ООН была принята система факторов токсичности для каждого из изомеров 2,4-Д, чтобы кроме количественной оценки продуктов питания можно было проводить качественную оценку. К сожалению, большинству людей недоступны методы оценки своей пищи, так как анализы на диоксины стоят от 20 тысяч рублей. Поэтому этим должен заниматься Роспотребнадзор, и должна быть строгая система контроля.

Ещё один токсикант – бисфенол А (Рисунок 18). Используется широко в качестве мономера при производстве поликарбонатных и эпоксидных смол для упаковок пищевых продуктов. Белые бутылки, коробки – это поликарбонатные смолы и

добавками бисфенола А. Для чего добавляют? Эти смолы без добавок сами по себе очень мягкие.

Бисфенол А может переходить в продукты, которые помещают в эти продукты, а в такие упаковки упаковывают и детские продукты, поэтому нормы по бисфенолу А в этих продуктах превышают все допустимые в Европе и России нормы.

Диацетил в попкорне. Попкорн по нормам надо жарить на сливочном масле, но в кинотеатрах, например, жарят на других веществах, содержащих диацетил, и обманывают покупателей. Было установлено, что служащие заводов по производству диацетила и других искусственных ароматизаторов сливочного масла часто заболевают облитерирующим бронхиолитом – это заболевание легких, связанное с закупоркой бронхиолей (самых мелких и многочисленных сосудов легких). Лечить это невозможно и хирургическое вмешательство не помогает. Единственный возможный вариант – пересадка легочной системы.

Перфтороктановая кислота – упоминается в связи с тефлоном на антипригарном покрытии посуды. Политетрафторэтилен полимеризуется при инициировании перфтороктановой кислоты (Рисунок 19). Проблема в чем? В 2009 году 902 американских семьи подали в суд на компанию «Дюпон», так как в этих семьях люди часто пользовались этой посудой, а члены их семей часто заболевали раком. Дело дошло до Конгресса США, было установлено, что люди умерли от рака, вызванного перфтороктановой кислотой. И только в 2015 году наступил запрет на использование такой посуды. Суд США счел, что резкое закрытие производства кухонной посуды с антипригарным покрытием может стать причиной банкротства компании «Дюпон». При нагревании перфтороктановая кислота переходит в еду и попадает в организм. На смену тефлону пришло керамическое антипригарное покрытие из полисилоксана (Рисунок 20).

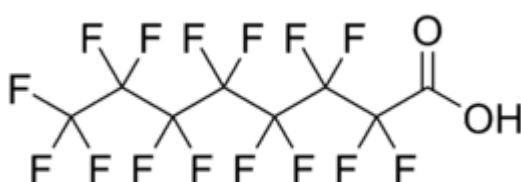


Рисунок 19. Перфтороктановая кислота.

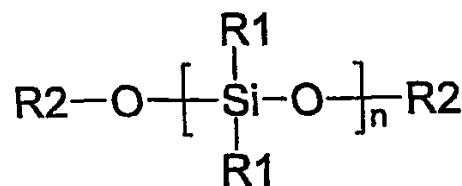


Рисунок 20. Полисилоксан.

Пестициды. Стокгольмская комиссия, список из запрещенных веществ, см. Лекцию 1.

Тяжелые металлы – с удельным весом выше $4,5\text{ г}/\text{см}^3$, это токсичные тяжелые металлы. В значительных количествах накапливаются в рыбе, моллюсках, ракообразных, грибах, животных жирах, печени, почках, крупах, чае и много в чем другом.

Тяжелые металлы вызывают очень серьезные поражения. Например, болезнь Минамата (см. Лекцию 1).

Холестерин вызывает атеросклероз, ишемическую болезнь сердца, гипертонию, рак молочной железы и толстой кишки. С пищей должно поступать не больше 300-400 мг в

день. Есть холестерин низкой плотности – полезный, а высокой плотности – вредный. Нельзя есть больше 20 мг сливочного масла, жирную пищу, жирные сыры. Самые полезные сыры – овечьи и козьи, так как жира в них, как правило, 0%.

Лекция 7. Здоровый образ жизни.

Человек в контексте здорового образа жизни задает себе три главных вопроса:

1 – где нужно жить, чтобы не болеть? За городом.

2 – Какую потреблять пищу, чтобы не болеть? Преимущественно белки, зелень, зерновые, овощи и фрукты.

3 – Какие пить напитки, чтобы не болеть? Вода. Мы произошли из воды и состоим из неё на 75-80%. Без воды происходит что? Организм «усыхает» и «зашлаковывается» - токсичные вещества из атмосферы, еды и напитков, не вымываются из организма.

Где жить? Человек чувствует себя лучше, когда кислорода больше. В среднем по миру 20,8% в атмосфере, но лучше, чтобы в воздухе было 21,5% - это лес, горы и море. В этих местах кислорода больше, чем в целом по миру. А в городах его количество может опускаться ниже 20%.

Здоровое питание. Люди должны потреблять продукты, содержащие все необходимые витамины и микроэлементы. На первом месте по важности – зелень. Для России характерны петрушка, укроп, сельдерей. Там достаточно много микроэлементов, но всё равно нужно чем-то дополнять. В южных регионах – кинза, тархун, кресс-салат – гораздо более богатые микроэлементами. Смысл питания заключается в получении энергии в процессах окисления. Витамины, микроэлементы и белки усваиваются для эффективной мышечной, мозговой деятельности и других систем. Какие овощи: баклажаны, кабачки, лук, чеснок, картофель, морковь, свекла и другие. Помидоры и щавель, наоборот, приносят вред в больших количествах из-за кальциевых отложений в костях. Зерновые: гречка, овёс, рожь – именно в этом порядке. Те сорта пшеницы, которые распространены в России и в мире, наоборот, вредны – способствуют ожирению, а выпечка (например, белый хлеб) является едой с повышенной кислотностью. Твердая пшеница, из которой делаются блюда итальянской кухни, это другие сорта. Бобовые – горох, фасоль и чечевица. В бобовых важный элемент это «крышечка», пленка, покрывающая каждое зерно. В ней 70% всей пользы, поэтому не нужно её снимать. Фрукты нельзя есть во время основной еды. Фрукты нужно есть заранее, потому что скорость разложения такова, что фрукты нужно есть либо сначала, либо вообще отдельно. Какие фрукты: абрикосы, виноград, вишня, слива, персики, яблоки, все ягоды. На некоторые фрукты есть ограничения у многих людей, например, груши. Груши могут вызывать запоры у многих людей.

Зелень: петрушка – удовлетворяет потребности организма в магнии, калии и фосфоре, помогает при воспалительных процессах, гастрите, заболеваниях почек и проблемами со зрением. Укроп – желчегонный эффект, облегчает симптомы головной боли и помогает бороться с бессонницей. Листовой салат – снижает уровень вредного холестерина, ускоряет обмен веществ, насыщает организм витаминами и микроэлементами. Южные травы (кинза, тархун, базилик) – исключительно богаты редкими микроэлементами, необходимыми для продления жизни человека. Благодаря этим травам, жители горных районов живут больше 100 лет. Зелень лучше употреблять в сыром виде в сочетании с сыром или маслом. Отличие яблока от

яблочного сока: в яблоке много Fe^{2+} , которое бесцветно. В пакете сока Fe^{2+} в окисленном виде Fe^{3+} , имеющем желто-оранжевый цвет, этот ион вреден для организма – развивается мышечная анемия.

Овощи – лучше всего потреблять сырыми, чтобы сохранить свойства. Морковь, чеснок, редис, редька. Картофель или фасоль надо варить, но не доводить до кипения, варить «мягко», иначе разрушаются витамины. В картошке много микроэлементов и клетчатки. Жарить картофель – есть проблемы. В точках общественного питания жарят на одном масле несколько раз, что приводит к окислению двойных связей растительных масел и образованию канцерогенных оксидов. Некоторые овощи нужно запекать, но очень осторожно, без появления черной корочки. Категорически запрещается жарить на открытом огни и углях из-за образования канцерогенных углеводородов.

Фрукты – богаты микроэлементами и клетчаткой, даже способны удовлетворять потребности в воде, так как состоят на 80% из воды (большинство). Пищевые волокна фруктов очищают организм от токсикантов, нейтрализуют многие приоритетные токсичные вещества.

Зерновые и бобовые: хлебцы не только насыщают организм, но и очищают естественным путем от токсинов и токсикантов. Хлебцы можно употреблять людям, желающим снизить вес, а также страдающим заболеваниями ЖКТ и склонным к аллергии. В рационе следует чередовать употребление черного, серого хлеба и очень редко белого. Основная польза бобовых: поддерживание микрофлоры кишечника, предотвращение воспаления и раковых новообразований. Основной недостаток – содержащийся растительный белок усваивается людьми сложно – избыточному газообразованию и формированию камней в почках и желчном пузыре. Особенно плохо для людей, страдающих дисбактериозом и язвой желудка.

Продукты, полезные для печени (главный фильтр организма): зелень, овощи, кабачки, капуста, морковь, свекла. От них печень не засоряется токсичными веществами. Они трансформируют токсиканты и выводят их. Очень полезны сушеные фрукты (особенно для людей, страдающих от отеков) – чернослив, бананы высушенные, курага, изюм и финики. Воды в них меньше, а витамины и микроэлементы сохраняются, если всё это сушится на солнце.

Мясо: надо есть нежирное и нестарое – телятина, ягнятину. Птица: утиная печень сильно загрязнена токсикантами, в отличие от гусиной, так как гуси более разборчивы в еде. Рыба – карп, треска, форель. Это пресноводные рыбы, так как в крупных морских рыбах накапливается соли метилртути.

Нужно сводить к минимуму потребление сладкой и жирной пищи – у 17 млн. жителей США зарегистрировано ожирение.

Пальмовое масло – природное очень полезно для организма. В России молока производится в 2 раза меньше, чем нужно для населения, поэтому молочные жиры

заменяют пальмовым маслом. В процессе гидрогенизирования оно превращается в очень опасное *транс*-пальмовое масло.

Лекция 8. Проблема потребления энергии.

Важно понимать, что принципиальная вещь для окружающей среды: уголь – чистый углерод, который связан друг с другом одинарными связями; если идут оговорки, например, бурый уголь, значит, присутствует другая органика, например, гумус. Есть бурые угли, в которых гумус до 80% по весу. Поэтому из бурого угля специально извлекают часто гуминовые вещества.

Нефть – другая форма углеродного топлива, это смесь углеводородов, есть и газообразные фракции. Нефть сопровождают попутные газы, например, метан. При бурении нефтяной скважины сначала выбрасывается метан, и чтобы не загрязнять атмосферу, его сжигают. Это можно видеть в виде горящих факелов на нефтедобывающих станциях. На самом деле, эти газы не «попутные», а являются самой нефтью, просто в другом агрегатном состоянии.

Фракции нефти: до C12 – фракция бензина, C13-C15 – фракция керосина (авиатопливо), затем дизельные масла (в пароходах, паровозах и дизельных автомобилях – это совсем не экологичное топливо, полно канцерогенных углеводородов). Почему не переходят на газовое топливо? Взрывоопасность. Должны быть идеальные сочленения в машинах, чтобы не было утечки метана, иначе это похоже на взрывы метана в шахтах.

Почему метан самое экологичное топливо? По идее, продукт окисления должен быть один и тот же – CO₂. Чтобы всё метановое топливо превратить в CO₂, нужно гораздо меньше кислорода, чем для других углеводородов нефти. А при нехватке кислорода в городских условиях, начинается образование низко кислородсодержащих продуктов, которые являются токсичными. Либо кислорода не хватает совсем, а энергия уже приложена, особенно много нужно для циклических УВ.

Как изменялось потребление энергии в мире – трижды удваивалось с 1950 годов. Фактически, увеличилось в 8 раз. Если взять всю использованную энергию в XX веке, то на ископаемое топливо приходилось 80% от неё (включая ветровую и другие). В 1920 годы преимущественно использовали уголь – 70%. К началу 1980-х годов доля нефти выросла до 40%. Почему? На примере Лондона убедились, что бурый уголь содержит соединения серы и азота, поэтому много образовывалось SO₂ и NO, которые превращались в кислоты и выпадали в виде кислотных дождей.

Благодаря экологическим проблемам идет преимущественно использование природного газа. Но растут и потребности. От 1970 до 2000 гг. – в 1970 году нефти продавали 17 млрд баррелей, к 2000 году продавали 28 млрд. Увеличение связано не столько с увеличением населения Земли, сколько с неэкономным потреблением.

ОСС – ожидаемые сроки сохранения, сколько нефти ещё осталось. По миру – от 50 до 80 лет. В России осталось на 24 года. На самом деле это произойдет раньше, так как людям постоянно нужно производство. По газу: в 1970 году 1 трлн. кубометров, а в 2000 году – 2,3 трлн. кубометров. Но газа очень много – от 160 до 310 лет, усредненная оптимистичная оценка. Угля добывали 2,2 млрд тонн, а в 2000-х годах добывали больше 5 млрд тонн. Но угля очень много, больше чем газа.

Мировые тенденции: есть международное аналитическое агентство. Нулевой сценарий – увеличение от 2000 до 2030 года на 2/3. Альтернативный вариант (более экологичный сценарий) предполагает 50% увеличение. По оценкам экспертов из Дании (эта страна тратит больше всего денег в мире на сохранение окружающей среды) – обслуживание 9,3 млрд человек населения Земли в 2050 году потребует в 6 раз больше энергии, чем было произведено в 2000 году.

Возможные пути истощения мировых газовых ресурсов: если продолжать использовать газовые ресурсы на уровне потребления 2000 года – закончится к 2260 году.

Ограниченнность запасов нефти и сложности с использованием угля могут ускорить потребление газа. Если потребление газа будет расти с нынешней скоростью, то ресурсы будут исчерпаны к 2075 году. Если потребление будет повышаться, то запасы будут исчерпаны в 2054 году. В этом смысле есть надежды только на мировую науку.

Динамика добычи газа в России: 617 млрд кубометров в 1993 году. К 1998 году уровень добычи снизился до 591,1 млрд кубометров. К 2005 году добывалось 640 млрд кубометров природного газа, но к 2009 году добыча газа уменьшилась 582,3 млрд кубометров.

Экологические проблемы. Метан, хоть и не является токсичным газом, классифицируется как загрязняющий, так как в 15 раз более парниковый газ, чем углекислый газ. Дает 15% вклад в парниковый эффект (CO_2 – 75%, так как его просто больше). Из 100% загрязняющих веществ сам метан 63,9%, а на втором месте CO –monoоксид углерода. Его содержание почти 25% от всех загрязняющих веществ в атмосфере.

Монооксид углерода опасен тем, что необратимо связывается с гемоглобином – кислород в составе CO более электроотрицателен, чем в молекулярном виде, поэтому на нем выше электронная плотность, что и позволяет прочнее взаимодействовать с катионом железа.

Оксиды азота: NO_2 – бронхиальная астма, ИБС; NO – координирует атомы N в аминокислотах и белках, образуя канцерогенные нитрозамины; N_2O – третий вклад по сумме в парниковый эффект, в 109 раз более парниковый, чем CO_2 .

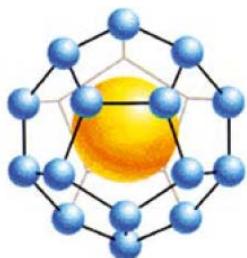


Рисунок 21. Упаковка метана в газогидратах.

Диоксид серы – окисляется кислородом до SO_3 , а он превращается в серную кислоту. Вызывает заболевания бронхов, рак горла. Придумали способ, как с этим бороться – нонакарбонил железа. Им набивают высокие колонны в нефтедобывающих и очищающих заводах, и им всё, связанное с SO_2 , поглощается. Тот же принцип в нейтрализаторах автомобилей. Это главные четыре токсичных вещества.

Кластеры воды. Благодаря межмолекулярным водородным связям, объединяются в газогидраты (Рисунок 21) – в полости между молекулами воды могут проникать молекулы метана. Они устойчивы и

реально существуют, пенто- или гексагональные. Энергии связывания метана с водой – -6,9 ккал/моль. Даже удалось измерить средние расстояния от С в метане до H₂O.

Экологические проблемы добычи газа и нефти. Основные источники загрязнений:

1. Бурение скважины. Сами буровые машины и алмазные свёрла – источники загрязнений, также нефть постоянно выливается из-за неправильного подвода труб к скважинам или разрыва труб. Например, случай в Мексиканском заливе – вылилось 580 тыс. нефти в океан.

2. Экстракция углеводородов – из скважины само по себе выходит количество нефти не больше 25% от того, что можно достать. Следовательно, остатки нужно добывать с помощью дополнительных усилий. Нужны буровые растворы – смеси высокотоксичных веществ, метилового спирта с тяжелыми металлами. И при дополнительном бурении начинается большая отдача нефти. А эти токсичные вещества остаются в почве и начинают мигрировать.

3. Разделение на фракции. Это сопровождается выбросами в атмосферу.

4. Хранение, возможная разгерметизация и другое. Каждое заполнение цистерн с нефтепродуктами сопровождается утратами, разливами их. Иногда умышленно «выбрасывали» нефтепродукты – раньше пилотов проверяли на количество километров, проведенных в воздухе, по наполненности баков их самолетов. Сбрасывая керосин в атмосферу, они таким образом обманывали проверяющих. Или при аварийных посадках, когда летчикам нужно выработать топливо, поэтому около каждого аэродрома топливные «озера».

Метанол – очень опасное вещество, приводящее к смерти и слепоте. Очень летучее вещество и из состава буровых растворов попадают в атмосферу.

Добыча газа с помощью буровых растворов с помощью «фрекинг» технологии. Сначала бурится скважина на какое-то расстояние вертикально вниз, а затем начинается горизонтальное бурение. В такую скважину закачивается буровой раствор под высоким давлением, и на конце трубы происходит разрыв, туда сам входит природный газ. Однако эти буровые растворы загрязняют подземные воды, и сегодня против фрекинга выступают все экологи мира.

Что будет с добычей нефти в ближайшие годы? Из 23 стран-экспортеров нефти 15 уже прошли пик её добычи, а восьми только представят. Добыча упала с 1970 года на 30-40%. В списке стран, не достигших пика, Саудовская Аравия и Россия (11,9 млн. баррелей в день). Но страны с большим потенциалом – Казахстан, Канада, Алжир, Ангола, Китай и Мексика.

Мир после прохождения пиков добычи: сопровождающиеся уменьшение количества нефти и рост цен на неё будут двумя путями влиять на рост цен продуктов питания – рост цен на нефть поднимает цены на продукты питания, а это изменение рациона питания к местным сезонным продуктам. В то же время, пищевые ресурсы будут использовать как биотопливо, что создаст в мире ещё одну сложную социальную

проблему. Например, в Бразилии стали вырубать леса в Амазонии и из этой древесины делали этиловый спирт, на котором ездил общественный транспорт.

Из выдающихся научных открытий в этой области: микробиологи из университета Джорджии, США, объявили, что им удалось получить смесь насыщенных углеводородов при действии микроорганизмов семейства *Rufoococcus furiosus* на CO₂ при комнатной температуре и нормальном давлении.

Лекция 9. Экологические проблемы Черного моря.

Для России Черное море – не просто природный водоем, но и очень важный стратегический и социальный объект. На побережье живет большое количество людей из разных стран (Грузия, Болгария, Румыния и другие), поэтому экологическое состояние Черного моря это очень важный вопрос.

Что мы знаем о Черном море на сегодняшний день:

- площадь составляет 420 тысяч км. кв., вместе с Азовским морем – около 460 тысяч;
- длина береговой линии 4100 км;
- средняя глубина 1270 м, самое глубокое место – 2245 м;
- объем воды общий 538 тыс. км. куб.

Климат, водный, солевой и тепловой балансы моря, а также динамика и загрязнение его вод определяют состояние моря.

На юге Черного моря – восточная часть Средиземного моря с островом Крит. Азовское море составляет 10% по площади. Дальше покрыты снегом вершины Большого Кавказского хребта.

Климат: на него сильно влияет Атлантика. Над морем преобладает континентальный воздух (185 суток), тропический воздух бывает 87 суток (четверть года), морской полярный – 50 суток, арктический – 43 дня в зимние месяцы с сильными северо-восточными ветрами. Для метеорежима во все сезоны характерен северо-восточный перенос. Для экологической обстановки это не очень хорошее явление – так как химические спутники Земли концентрируются в водных и снежных облаках полярного и приполярного регионов, а потом несутся ветром к Черному морю. Ситуацию усугубляет такой северный «подарок», как город Норильск (северный Урал). Это очень загрязненный выбросами город, и его токсиканты выпадают с дождями в море.

Над восточной половиной моря температура обычно выше: зимой 6-9 градусов, летом 24-25 градусов; в сравнении с западной стороной – зимой от 1 до 5 градусов, летом 22-23. Атмосферные осадки интенсивнее над восточной частью моря – 2200-2700 мм, на западе – от 300 до 700 мм. В северных районах ветры сильнее, чем в южных и юго-восточных районах, где самый мягкий климат.

На уровень загрязнения помимо сброса сточных вод с реками влияют химические спутники Земли (см. Лекцию 1). Влажность высокая – много дождей и снегов, выпадение большого количества токсических веществ с севера.

Динамика вод: северо-восточная часть – Азовское море, основная часть Черного моря – две сочлененные «чаши», течения в которых развиваются по двум взаимозависимым кругам. Если из Мраморного и Средиземного морей поступают токсичные вещества в Черное море, вихри течений распространяют эти вещества вдоль грузинского и российского побережья. В Батуми большой нефтеперерабатывающий завод с очень

плохой системой очистки, и сбросы нефти происходят в большом количестве. В нефти «купается» важнейшая часть российских и абхазских туристических районов. Дальше очень сильно идут загрязнения на северо-запад в Одессу и Каркинитский залив. А туда впадает Днепр и несет свои загрязнители. Это три самых главных источника загрязнений в Черном море.

Основной источник загрязнения западного побережья (берега Румынии и Болгарии) – Дунай.

Водный баланс. Формирование водной массы происходит за счет стока Дуная, Днепра и Днестра (западные реки), плюс грузинские реки Риони, Ингур и другие. Суммарный объем 338 кубокилометров в год, но может сильно меняться от 246 кубокилометров до 492 кубокилометров. Среднее количество осадков – 238 кубокилометров в год. Средняя величина испарения с поверхности моря – 396 кубокилометров в год. Приток вод из Мраморного моря – 176 кубокилометров в год, отток вод из Черного моря – 371 кубокилометр. Черное море снабжает водой Средиземное море в значительной мере. Водообмен с Азовским морем гораздо меньше – 16,4 кубокилометра в год.

Солевой баланс – вода Черного моря менее соленая, чем вода Средиземного моря, но более соленая, чем Каспийское море. Среднее значение солености от 0 до 200 метров – 19,5%. В формирование солевого режима большую роль играет солеобмен через Босфор – 6 млрд 326 млн тонн, расход – 6 млрд 484 млн тонн. Из Азовского моря приходит в среднем 593 млн тонн, а расход 568 млн тонн. С речным стоком приходит 1% солей от содержания соли в море.

Другие гидрохимические показатели: в толще воды (правильнее говорить «жидкой фазы» моря) наблюдается большой разброс средних значений содержания элементов солевого состава – максимальные концентрации у Mg (0,96 г/кг) и Ca (0,38 г/кг). Эти концентрации наблюдались в зимний период в южной и восточной частях моря, а в летний период – у побережья Краснодарского края. Достаточно высокие концентрации SO_4^{2-} . Но это натуральные концентрации исторически. Их там много по геологическим и биохимическим особенностям. Проблема в том, что из-за этого высокого содержания (в 2 раза больше, чем содержание магния), из них образуется 30 млн тонн H_2S за счет реакций взаимодействия с органикой моря – сахарами, аминокислотами. Наконец, SO_4^{2-} взаимодействует даже с метаном, который содержится в связях с водой. Сульфат-ион восстанавливается метаном также в сероводород. Три восстановительных процесса сульфат-ионов разной органикой и вносят основной вклад в появление H_2S , что приводит к уменьшению количества кислорода (со стороны Босфора он присутствует только на глубине до 60 м, со стороны Керченского пролива есть участки до 150 метров). Вся остальная глубина заполнена сероводородом.

Значения pH могут меняться (норма для водных экосистем от 6 до 8) – меняется от 7,8 до 8,82 – сильно щелочная среда. Значения зависят от региона, времени года. Биогенные элементы также варьируют в зависимости от сезона, региона и глубины: для кремния максимум – более 2000 мкг/л, наблюдается в центральной части моря весной и летом на глубинах более 100 м; концентрация фосфатного фосфора (средние годовые

значение) в поверхностном слое от 0 до 120 мкг/л, но у побережья Грузии концентрация 950 мкг/л. Это может быть результатом смыва фосфорных удобрений с виноградников и садов. Средняя концентрация нитритного азота в слое до 100 м в различные сезоны не превышают 5 мкг/л, но максимумы, зарегистрированные зимой и весной у южного берега Крыма, составляют от 280 до 290 мкг/л. Это, возможно, результат деятельности человека на дачных постройках, но не понятно, откуда там нитриты. Может быть, это нитриты, принесенные динамичным обменом вод с другими участками.

Другие органические токсиканты: в 1990-м году в результате исследований было показано, что в 12 милях от устья Дуная содержание нефтяных углеводородов относительно невелико – 160 нг/л, что существенно меньше, чем их содержание на том же расстоянии от устья Роны (Франция) или По (Италия). Фталатов в придунайской воде 2870 нг/л, что существенно больше, чем у устья Роны (47 нг/л), но значительно меньше, чем в Венецианском заливе. Тяжелые металлы: содержатся высокие концентрации меди в придунайской воде (2,8 мкг/л), марганца (5 мкг/л). Марганец – сильный окислитель, поэтому очень токсичен. Никель и хром не нашли в Черном море в 1990-м году. Ртути в море мкг/л. В Евросоюзе ртуть практически везде запрещена и уже мало используется в мире в принципе.

Радиоактивное загрязнение Черного моря: после взрыва на ЧАЭС концентрации цезия-137 возросли в 10-15 раз, а в некоторых районах в 40-50 раз. В 1987-89 годах средние концентрации уменьшились. Содержание стронция-90 невелико, а соотношение с цезием составило 6:11 в реке Припять и 1:5 в Черном море в июне 1986.

Цианобактерии и цианотоксины – серьезная проблема для Черного моря. Большие площади покрыты этими водорослями. Они размножаются, благодаря смыываемой с полей органике, которая реками несется в море. Умирая, опускаются на дно, в процессе гниения образуются цианотоксины, потребляется большое количество кислорода, начинаются заморы рыб, червей, ракообразных. Зоны замора – от 30 до 40 тыс. кв. км (сравнимо с поверхностью Азовского моря).

В 2007 был подробно проведен анализ ситуации по загрязнению и вымиранию биофауны, авторы пришли к выводу, что море близко к «предсмертному» состоянию. Реки несут воды со всей Европы, начиная, например, с швейцарских и французских Альп. Основная нагрузка ложится на северо-западную наиболее мелководную часть, где расположены основные нерестилища. Главную проблему, по мнению экспертов, составляет сероводород – его в море содержится 20 тыс. кубокилометров – и его возможного взрыва в случае подвижности литосферных плит. Это может привести к сильнейшей экологической катастрофе из-за образования огромных количеств SO₂.

Необходимо решительно уменьшить количество выбросов веществ всех типов в море союзом стран, располагающихся на побережье (Россия, Украина, Грузия, Румыния, Болгария, Турция); но не должны оставаться в стороне и страны, загрязняющие реки, впадающие в Черное море – страны Дунайского бассейна.

Лекция 10. Состояние Байкала.

Проблемы с доступом к чистой воде возрастают со временем. Для питьевого, хозяйственного водоснабжения, для разведения рыбы представляет интерес пресная вода. Запасов пресной воды совсем немного, поэтому каждый водоем, содержащий значительные количества пресной воды, составляет большую ценность. И лидирующее место занимает Байкал – 20% от мировых запасов. Это на 3% больше, чем все вместе взятые пять Великих североамериканских озер, расположенных на границе США и Канады.

Северные и северо-восточные побережья – гористые, покрыты снегом, на северо-востоке проходит Мульский разлом (сейсмоопасная зона). 1100 км – протяженность Байкала с востока на запад (как от Москвы до Ростова-на-Дону). Учитывая значительные глубины озера, и получается такой объем воды. Байкал – наследие ЮНЕСКО. До 1960-х годов не создавалось с/х угодий, не строилось промышленных предприятий и не прокладывались автомобильные дороги. Однако в 1960-е годы было принято решение о строительстве двух целлюлозно-бумажных комбинатов, один из которых располагается в городе Байкальске. На самом деле заводы нужны были для производства корда для шин для военной авиации. Тогда эксперты показали, что от чистоты воды для изготовления корда зависит его качество и долговечность.

Целлюлозу из отборной байкальской лиственницы и байкальского кедра нужно было хлорировать. Шли отрывы атомов углерода от лигнина и образовывался широкий спектр хлорорганических токсикантов, которые со сточными водами шли в Байкал. Это приводило к интоксикации воды, и байкальская водная биота, включая водоплавающих птиц, нерпу и уникальных рыб, были подвержены интоксикации. Эти эндемики (живущие только на Байкале) подвергались химическому стрессу. Нерпа, до этого имеющая уникальную золотистую шерсть, превратилась в тюленя серой шерстью.

К 1980-м годам (уже где-то через 15 лет) стало происходить уменьшение биоразнообразия животных озера Байкал. Активисты тогда стали отправлять петиции в ООН за установку очистных сооружений, которых на этих заводах просто не было.

Летом на Байкале часто бывают туманы и интенсивные испарения, солнечные лучи не прогревают озеро через этот туман. Зимой вода на Байкале замерзает и покрывается льдом.

В итоге петиций в ООН были выделены деньги на установку очистных сооружений и нашлись международные спонсоры. В итоге, к началу 1990-х годов были установлены серьезные очистные сооружения, вода в Байкале стала существенно улучшаться, хотя уже было поздно, так как животные вымерли, а нерпа муттировала. С глубины 2000 м японские компании, купившие лицензию, продают бутилированную воду по всему миру.

Химические бumerанги здесь – хлорорганические соединения, образующиеся при обжигании целлюлозы и взаимодействии молекуларного хлора с целлюлозой. Химические спутники, связанные с Байкалом: в 1995 году начался большой международный проект, посвященный биоаккумуляции токсичных веществ в

трофических цепях региона. Если в байкальской воде появляется некое токсическое вещество, оно попадает в водоросли, зоопланктон, ракообразных. Дальше всё это едят рыбы, мелкие и крупные, а дальше – человек как конечное звено этой цепи.

Результаты по содержанию органических токсикантов в озере Байкал:

удивительность результатов (это спустя 30 лет после постройки завода и спустя 10 лет после установки очистных сооружений) была в том, что во всех биологических видах, обитающих в озере Байкал, были найдены полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ). Это удивительно, потому что в сточных водах комбинатов их не было. То же самое касалось полихлорированных бифенилов (ПХБ) и ДДТ (и его метаболит ДДЭ, продукт отщепления HCl). Откуда они взялись и почему они оказались главными токсикантами? Ответ: ПАУ стягивались как химические спутники в результате миграции облаков с разных сторон с многочисленных металлургических комбинатов и алюминиевых заводов. То же самое происходит с ПХБ. Они образуются в больших количествах там, где проходят линии высоковольтных электропередач, где через определенные расстояния стоят конденсаторы, залипые маслами с большим количеством добавок ПХБ. Когда наступает срок промывки и захоронения этих ПХБ, это не увозится в специальные места, а выливается рядом. ДДТ приносится из устьев рек Монголии.

Содержание токсикантов варьирует среди живых организмов – ПХБ накапливаются в рыбах с высокой жирностью (до 85% от веса), которые являются главной пищей нерп. В трехмесячных нерпах уже накапливаются значительные количества ядов, которое накапливается в течение жизни этих тюленей.

ПХБ, к слову, были найдены американцами и канадцами в Калифорнии, Аляске и Алеутских островах (которые располагаются в открытом океане) в североамериканской выдре. ДДТ был найден у берегов Калифорнии (так как аграрный штат), на Аляске и Алеутских островах – практически нет. Гексахлоран (циклогексан с шестью связями C-Cl), пестицид, тоже был найден в североамериканской выдре. Определяли полихлорированные дибензоураны и дибензодиоксины в этом животном – от 1 до 4 нг/кг (кроме образцов с Аляски). Но эти соединения токсичны даже в концентрациях 10^{-15} г/кг, что значительно ниже зарегистрированных концентраций.

Работы по 15 видам байкальских птиц (утки, чайки, журавли, другие): нашли большие количества полиядерной ароматики и много фенолов. Определили суммарную хлорорганику, но нашли также много динитробензолов и дибензоуранов (не полихлорированных). В разных видах разный уровень биоаккумуляции разных веществ. Суммируя накопления токсикантов, из 15 видов 5 накапливали больше всего. Эти птицы в первую очередь являются объектами вымирания.

Несколько лет назад заявили, что Байкалу грозит микроводорось спирогира. Это зеленая водоросль, которая очень быстро размножается. Уже очень крупные заливы застают спирогирой. Байкал может превратиться в самое большое в мире болото – такие петиции подписывали большинство экспертов. Но пока никто не занимается измерениями токсинов водорослей.



ХИМИЧЕСКИЙ
ФАКУЛЬТЕТ
МГУ ИМЕНИ
М.В. ЛОМОНОСОВА



teach-in
ЛЕКЦИИ УЧЕНЫХ МГУ