

Д.С. ОРЛОВ
А.К. САДОВНИКОВА
И.Н. ЛОЗАНОВСКАЯ

ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА БИОСФЕРЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

Издание второе,
переработанное и дополненное

*Рекомендовано
Министерством образования Российской Федерации
в качестве учебного пособия для студентов
химических, химико-технологических и
биологических специальностей и направлений
высших учебных заведений*



ИВ ЧенГУ

Москва
"Высшая школа"
2002



УДК 574
ББК 28.081
Л 72
0-884

Рецензент:

профессор, доктор сельскохозяйственных наук С.В. Зонн

Орлов, Д.С.

Л 72 Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении: Учеб. пособие для хим., хим.-технол. и биол. спец. вузов/Д.С. Орлов, Л.К. Садовникова, И.Н. Лозановская.— М.: Высш. шк.,— 2002.— 334 с.: ил.

ISBN 5-06-004 099-2

В пособии освещены актуальные вопросы современного состояния биосферы. Обсуждены источники загрязнения, общие закономерности распределения загрязняющих веществ в биосфере. Рассмотрены важнейшие группы химических соединений и элементов, представляющих экологическую опасность, обсуждены пути их миграции, трансформации и аккумуляции в отдельных компонентах биосферы. Подробно изложены понятия о предельно допустимых концентрациях, приведены установленные нормативы.

Второе издание (1-е — 1998 г.) дополнено новыми ссылками на проекты РФФИ, введено описание почвенно-растительного покрова РФ, который выступает аккумулятором загрязняющих веществ и через который происходит загрязнение важнейших продуктов питания человека, дана подробная характеристика и проанализированы особенности формирования органического вещества почв европейской и азиатской частей России.

Для студентов химических, химико-технологических и биологических специальностей вузов.

УДК 574
ББК 28.081

ISBN 5-06-004 099-2

© ФГУП «Издательство «Высшая школа», 2002

Оригинал-макет данного издания является собственностью издательства «Высшая школа» и его репродуцирование (воспроизведение) любым способом без согласия издательства запрещается.

ЧЕЛЫНОВСКИЙ
ГОСУНИВЕРСИТЕТ
БИБЛИОТЕКА

324602

В конце XX в. объем выбросов загрязняющих веществ антропогенного происхождения стал соизмерим с масштабами природных процессов миграции и аккумуляции различных соединений. Прямое влияние химического загрязнения воды и воздуха на здоровье испытывают жители не только крупных городов, но и сельских районов. Во многих странах мира в последние годы повышены требования к чистоте продуктов питания, кормов, питьевой воды, атмосферного воздуха и ужесточены санкции за нарушения установленных нормативов.

В связи с этим возникла необходимость развития и расширения экологического образования при подготовке самых различных специалистов, организаторов производства, администраторов, общественных и политических деятелей, поскольку непрофессиональное и неквалифицированное вмешательство во многие экологические ситуации может привести к материальным потерям или к неоправданно негативному отношению к новым программам строительства или развития производства.

В настоящее время выпущено немало монографий, сборников, учебных пособий по охране окружающей среды. К сожалению, большая часть из них имеет довольно узкую направленность, охватывая или правовые вопросы, или отдельные аспекты охраны вод, атмосферного воздуха, флоры, фауны и т. п. Комплексных пособий по всем аспектам проблемы практически нет.

Предлагаемое учебное пособие отличается всесторонним обсуждением проблемы химического загрязнения биосферы. В отдельных главах освещены источники химических загрязняющих веществ и масштабы их поступления в окружающую среду, дана характеристика элементов и соединений, представляющих наибольшую опасность для человека, растительного и животного мира. Рассмотрены также механизмы воздействия различных соединений на почву, воду, растения, представителей животного мира, на здоровье человека. В специальных главах приведены сведения о предельно допустимых концентрациях элементов и соединений в воде, воздухе, почве, продуктах питания, о предельно допустимых выбросах. Изложены основные методы анализа

воды, воздуха и почвы, используемые при мониторинге химического загрязнения биосферы. Завершающая глава посвящена методам и приемам ограничения выбросов вредных веществ в биосферу, детоксикации и рекультивации нарушенных земель и биоценозов.

В книге отражен опыт работы сотрудников кафедры химии почв факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова и Новочеркасской государственной мелиоративной академии. Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам МГУ и НГМА, а также рецензентам, оказавшим большую практическую помощь при подготовке учебного пособия к изданию.

Впервые настоящее руководство было написано и подготовлено к изданию почти 15 лет тому назад, но резкое изменение социально-экономической обстановки в стране в значительной мере задержало ее издание. Однако опыт развития не только нашей страны, но и многих других экономически развитых стран мира показал, что проблемы охраны биосферы за эти годы значительно возросли, ибо развитие промышленности и экономики многих стран мира потребовало более существенного внимания ко многим проблемам.

При любом уровне экономического развития проблемы экологии надолго, если не навсегда, останутся актуальными, если иметь в виду не только снижение экологически опасных уровней содержания поллютантов в природе и борьбу с чрезвычайными ситуациями, но и поддержание на требуемых уровнях тех приемлемых состояний окружающей среды, которые в настоящее время признаны, и требования к которым в предстоящие годы будут только возрастать. Поэтому нет сомнений в том, что подготовка высококвалифицированных специалистов по вопросам экологии и охраны биосферы всегда будет одной из важнейших задач каждой страны.

Настоящее издание книги содержит некоторые изменения по сравнению с первым ее изданием. В частности, даны ссылки на новые проекты, только недавно утвержденные Российским фондом фундаментальных исследований (РФФИ); это проекты № 00-15-97856 и 99-04-48007, Федеральная целевая научно-техническая программа (ФЦНТП) «Глобальные изменения природной среды и климата», научная программа «Университеты России». Также заменены некоторые устаревшие ссылки на более новые материалы.

Наиболее серьезные изменения введены во вторую половину пособия. Глава 5 теперь целиком посвящена мониторингу окружающей среды и методам контроля за содержанием загрязняющих веществ в биосфере. Методы анализа природных объектов при химическом загрязнении описаны в главе 6, которая во втором издании претерпела наиболее существенные изменения. Мы считаем, что многие схемы и рекомендации промышленного характера, приведенные в первом издании, должны быть полностью исключены, так как они устарели и не согласуются с главной идеей настоящего пособия, цель которого заключается не в анализе технических устройств, а в изложении наиболее глубоких основ природных процессов, которые часто нару-

шаются вмешательством человека, в частности различными выбросами отходов промышленных производств.

Вместо технологических схем и устройств написана отдельная глава (гл. 7), в которой рассмотрены особенности почвенно-растительного покрова России, аккумулирующего загрязняющие вещества, которые по пищевым путям могут поступать в важнейшие продукты питания человека. Дана подробная характеристика и проанализированы особенности формирования органического вещества почв европейской и азиатской частей России. В этой же главе рассмотрены протекторные (защитные) функции почвенных гуминовых веществ при химическом загрязнении биосферы, особенности поведения загрязняющих веществ (поллютантов) в почвах разного генезиса, вопросы устойчивости ландшафтов при химическом загрязнении.

В отдельную главу выделены вопросы защиты биосферы от химического загрязнения, более подробно рассмотрены проблемы восстановления и рекультивации земель, нарушенных промышленной эксплуатацией. Особое внимание здесь уделено рекультивации загрязненного почвенного покрова. Для удобства использования пособия в учебных и справочных целях подготовлен вопросник к каждой главе. Существенным изменениям подвергся и список рекомендуемой литературы.

Для удобства читателя в новое издание включен краткий словарь терминов, употребляемых в родственных курсах (геология, почвоведение, биогеохимия и т. д.).

Авторы надеются, что новое издание учебного пособия «Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении» будет положительно оценено читателями, и авторы заранее благодарны всем, кто пришлет или опубликует свои отзывы и замечания.

Авторы

ПРИНЯТЫЕ СОКРАЩЕНИЯ

АТФ — аденозинтрифосфат
БГКП — бактерии группы кишечной палочки
БПК — биохимическая потребность в кислороде
ВДК_{пр.} — временно допустимые концентрации (количества) в продуктах питания
ГХЦГ — гексахлорциклогексан
ДДТ — дихлордифенилтрихлорметилметан
ДОК — допустимое остаточное количество
ЗПО — земельные участки для орошения
ОБУВ — ориентировочный безопасный уровень воздействия
ОВП — органическое вещество почв
ОДК — ориентировочная допустимая концентрация (количество)
ОСВ — осадки сточных вод
ПАВ — поверхностно-активные вещества
ПАУ — полициклические ароматические углеводороды
ПВ — полевая влагоемкость
ПДВ — предельно допустимый выброс
ПДК — предельно допустимая концентрация (количество)
ПДК_{в.} — предельно допустимая концентрация в водоемах
ПДК_{м.р.} — максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест
ПДК_{пр.} — предельно допустимая концентрация в продуктах питания
ПДК_{р.з.} — предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны
ПДК_{с.с.} — среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест
СН — санитарные нормы
Сан П и Н — санитарные правила и нормы
ТБО — твердые бытовые отходы
ТМ — тяжелые металлы
УФ — ультрафиолетовый
ХЗВ — химические загрязняющие вещества
ХПК — химическая потребность в кислороде

ВВЕДЕНИЕ

В середине XX столетия резко обострились проблемы, связанные с химическим загрязнением биосферы, нередко приводящим к острым токсико-экологическим ситуациям. Это вызвало расширение и интенсификацию исследований масштабов и темпов загрязнения окружающей среды, поиск эффективных приемов охраны атмосферного воздуха, природных вод, почвенного покрова, предусматривающих как снижение потоков химических загрязняющих веществ, поступающих в биосферу с выбросами промышленности, транспорта, с бытовыми отходами, так и ограничение или полное устранение токсичного действия различных веществ техногенного происхождения на растительный и животный мир и главным образом предотвращение отрицательного их влияния на здоровье человека.

Обращая внимание на особую актуальность проблем охраны биосферы от химического загрязнения, которое вызвано быстрым развитием промышленности, транспорта, химизации сельского хозяйства и интенсивной урбанизацией, все же не следует считать, что до наступления эры научно-технической революции вопросам охраны природы вовсе не уделялось внимания. Природоохранными мероприятиями занимались с глубокой древности. Правда, преобладали частные, конкретные задачи, решение которых было необходимо или для успешного развития сельскохозяйственного производства, или для обеспечения жителей отдельных регионов хорошей питьевой водой и т. п. В Древнем Египте, Вавилоне, Шумере были известны способы борьбы с накоплением в почве солей, токсичных для сельскохозяйственных растений. Техника удаления солей была примитивной (нередко соли просто собирали с поверхности орошаемой почвы), но она позволяла достаточно долго и эффективно использовать легкосолесные почвы для выращивания различных культур. Этой же цели служило и регулярное промывание почв долины реки Нил паводковыми водами. Не менее 2000 лет многие европейские народы используют внесение в сельскохозяйственные почвы извести (или мергелей) для снижения токсичного действия на растения накапливающихся кислот, токсичных соедине-

ний алюминия и марганца. Конечно, применение извести основывалось скорее на опыте практической деятельности, чем на теоретическом понимании протекающих в природе процессов, но, тем не менее, оно давало положительный результат. Известен, например, и такой прием, как опреснение морских вод фильтрацией через почвенный слой; этим пользовались, в частности, жители побережья Средиземного моря.

В глубокой древности в таких городах, как Афины, Рим, Иерусалим, Александрия, канализационные стоки не сбрасывали в реки, а собирали в специальные отстойники и применяли для орошения полей, садов и огородов. Оставшийся в отстойниках осадок использовали в качестве удобрения.

Не получили широкой известности некоторые конкретные факты из истории России. Так, императрица Елизавета (1741—1761) издала указ, которым запрещалось строить кожевенные, дегтярные и другие подобные заводы ближе чем на 100 верст от Москвы. Какими бы соображениями она при этом ни руководствовалась, но сохранение чистоты воздуха имело большое значение для жителей крупнейшего города страны.

Известный русский поэт Г.Р. Державин в своих мемуарах описал, как по поручению директора казанской гимназии М.И. Веревкина в конце XVIII в. собрали пробы грунта со дна реки, в которую сбрасывались отходы кожевенных заводов. Проведя несложные опыты, доказали, что «загнивание» таких грунтов приводит к «скверному запаху» и антисанитарному состоянию. По его представлению и по указу Сената было запрещено полоскать в реке кожи. Конечно, этот запрет продержался недолго, но для нас интересен сам факт постановки вопроса. Немало усилий прилагалось и для нормализации санитарной обстановки в городах, в частности, путем сооружения канализации.

Конечно, все эти меры прошлого не могут даже сравниться ни по кругу задач, ни по объемам с тем, что приходится решать современным службам охраны природы.

В наше время антропогенные выбросы в биосферу различных химических элементов и веществ достигли уровней, соизмеримых с естественными биогеохимическими потоками соответствующих элементов; в ряде случаев они превосходят естественные потоки.

В.А. Ковда еще в 1976 г. привел данные о соотношении вкладов естественных биогеохимических циклов и антропогенного в природные процессы, а с тех пор техногенные потоки возросли. По его данным биогеохимические и технохимические потоки в биосфере оцениваются следующими величинами:

Биомасса суши, т	$3 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$
Годичный фотосинтез на суше, т	$10^{10} - 10^{11}$
Годичный оборот зольных органоенов на суше, т	$10^8 - 10^9$
	(с учетом азота — до 10^{10})
Годичный сток рек, т:	
растворенные вещества	$3 \cdot 10^9$
взвешенные вещества	$1,6 \cdot 10^{10}$
Годичное производство минеральных удобрений, т	$3 \cdot 10^8$
Пыль индустриальная, т/год	$0,25 \cdot 10^9$
Мусор, отходы, отбросы, т/год	$20 \cdot 10^9$
Выемка рудных пород, т/год	$5 \cdot 10^9$
Индустриальные и городские сбросные воды, м ³ /год	до $55 \cdot 10^{11}$
Аэрозоли и газовые выбросы, т/год	до 10^9

В биогеохимические циклы теперь включается также большой перечень синтетических соединений, не известных для целинных природных сред. К ним, в частности, относится большая группа веществ, объединяемых общим термином «пестициды» (гербициды, фунгициды), различные фенолы и их производные, фреоны, диоксины. Источниками химического загрязнения биосферы стали практически все промышленные предприятия, транспорт, все более или менее крупные населенные пункты, зоны отдыха (рекреации), крупные животноводческие комплексы, территории, занятые пахотными землями.

Причины и пути загрязнения природной среды наглядно прослеживаются на примере природных вод, их загрязнение осуществляется по крайней мере за счет следующих источников:

1) загрязнение промышленными стоками (целлюлозно-бумажная, нефтяная и газовая промышленность, химические и металлургические заводы, химические, коксохимические, газосланцевые предприятия); даже нормативно-чистые воды, которые официально разрешено сбрасывать в реки, обычно загрязнены в той или иной степени пылью, нефтью, минеральными солями, причем часто сбрасываются нагретые воды, вызывающие тепловое (термическое) загрязнение природных вод;

2) загрязнение коммунальными стоками; если сами воды и подвергают некоторой очистке в отстойниках, биологических прудах, на полях орошения, то скапливаются крупнотоннажные осадки сточных вод (ОСВ), использование которых нередко вызывает большие трудности, поскольку в них могут содержаться тяжелые металлы и другие токсичные компоненты в количествах, превышающих предельно допустимые концентрации;

3) загрязнение поверхностными стоками, которые образуются дождевыми водами или при снеготаянии; при этом из городов и поселков

выносятся в реки мусор, с территории промышленных предприятий — все характерные для них виды загрязняющих веществ, с сельскохозяйственных угодий — остатки навоза, патогенные микроорганизмы, ядохимикаты, а также высокодисперсная, илистая часть пахотных почв;

4) загрязнение нефтью и нефтепродуктами обычно происходит при бурении скважин в ходе поисков нефтяных месторождений, при эксплуатации промышленных запасов нефти, при авариях на промыслах, после взрывов и пожаров на танкерах, при кораблекрушениях.

Кроме того, вызвать загрязнение природных вод могут сточные воды шахт и рудников, имеющие повышенную минерализованность и содержащие взвешенные частицы; определенную опасность представляют также дренажные воды с орошаемых земель, которые приносят в реки выщелоченные из засоленных толщ почвогрунтов легко растворимые соли. Такого рода явления получили распространение в бассейне Аральского моря.

В числе загрязняющих веществ, особенно опасных для природных вод, большое значение приобрели разнообразные моющие средства, широко применяющиеся в промышленности и в быту. Они фактически выполняют роль эмульгаторов, вспенивателей и смачивателей и поэтому, попадая в природные воды, образуют обильную пену, которая скапливается на поверхности воды, нередко покрывая большие площади. Другой, характерный преимущественно для второй половины XX в. и экологически очень опасный источник загрязнения природных вод, — радиоактивные отходы и аварийные выбросы радионуклидов.

Кроме названных прямых источников загрязнения природных вод загрязняющие вещества содержатся и в атмосферных выпадениях в виде дождя, снега, инея.

На поверхности суши кроме перечисленных источников загрязнения большое влияние на наземные биогеоценозы оказывают шахтные отвалы (терриконы), отвалы теплоэлектростанций, сброс отработанных нефтепродуктов, солевых растворов, концентрированных кислот. В лесных регионах скапливаются крупнотоннажные отходы древесной коры, опилок, гидролизного лигнина и многое другое.

О масштабах антропогенного влияния на природные объекты можно судить хотя бы по тому, что выбросы оксидов серы и азота, образующие при взаимодействии с атмосферной влагой серную и азотную кислоты, пересекают вместе с воздушными потоками границы государств, охватывая территории в сотни тысяч квадратных километров.

Загрязнение наземных биогеоценозов обычно начинается с частичного угнетения организмов, населяющих почвы и поверхностные воды, затем страдает высшая растительность и, наконец, начинаются деградация почв и разрушение почвенного покрова. Наглядный и характерный пример конечного результата — формирование техногенных пустынь вблизи крупных промышленных комбинатов, химических

заводов, которые возникают в результате постепенного отмирания растительности, развития процессов эрозии и дефляции почв, приводящих к выходу на дневную поверхность подстилающих почвы пород, во многих случаях — скальных, и к частичному или полному разрушению почвенного покрова, которое практически необратимо. Особенно быстро на кислотные дожди реагируют гидробионты (организмы, населяющие водоемы), поскольку воды суши наименее буферны по сравнению, например, с почвами. Обычно степень кислотности (щелочности) многих пресноводных рек и озер характеризуется значением pH около 7,0, иногда до 8,0. Выпадающим кислым дождям свойственны значения pH 3—4, зафиксированы случаи выпадения дождя с pH 2,4. Поэтому в первую очередь начинает изменяться кислотность озерных и прудовых вод, преимущественно непроточных. С. Уэст (США) приводит следующую градацию значений pH, влияющих на озерные гидробионты: при снижении pH до 7,0 вода приобретает нейтральную реакцию, в ней снижается содержание кальция, начинается гибель икры некоторых земноводных. При pH 6,6 начинают погибать некоторые улитки. При pH 6,0 исчезают пресноводные креветки. При pH 5,5—6,0 сокращаются численность и общее число видов гидробионтов. Гибнет планктон, на дне начинают скапливаться неразложившиеся органические остатки. Если pH опускается ниже 5,5 — развиваются кислотолюбивые мхи, грибы, нитчатые водоросли, вымирают многие виды рыб. При pH 4,5 рыбы в озере практически не остаются, органические остатки опускаются неразложившимися на дно. Жизнь в озере замирает. Это, конечно, только образная картина-схема, реальность более сложна и зависит от особенностей почвенно-климатической зоны, видового разнообразия растений и животных, численности популяций.

Очень опасно загрязнение почв и вод углеводородами нефти. При разливе нефти на водной поверхности прекращается доступ кислорода из атмосферы в воду, в результате гибнут обитатели водоема. Нефть обволакивает перья водоплавающих птиц, и без посторонней помощи, а помочь в этом случае могут только люди, такие птицы очень быстро погибают. Не менее драматично складывается ситуация при загрязнении нефтью почвенного покрова. При высоких дозах нефти почвенная масса становится гидрофобной, механические элементы и структурные агрегаты покрываются нефтяной пленкой, которая изолирует питательные вещества от корневых систем растений. Почвенные частицы слипаются, а при старении и частичном окислении компонентов нефти последняя загустевает и почвенный слой превращается в асфальтоподобную массу, которая совершенно непригодна для произрастания естественной растительности или возделывания сельскохозяйственных культур.

При загрязнении биогеоценозов нефтью или другими углеводородами может проявляться их канцерогенное воздействие на живые

организмы, поскольку такие композиции содержат обычно канцерогенные полициклические ароматические углеводороды (ПАУ).

Оценивая различные стороны воздействия химических загрязняющих веществ на живые организмы, нельзя не принимать во внимание мутагенные изменения. Различные мутации возможны при попадании в живые организмы некоторых химических соединений, но особенно вероятны и опасны они при загрязнении территории радионуклидами. Мутации не только приводят к существенным отклонениям от нормального развития организмов (включая человека), но и вызывают общее ухудшение генофонда многих популяций, что может иметь далеко отстоящие последствия для последующих поколений.

Конечно, человек не мог в полной мере предвидеть экологические последствия развития промышленности, транспорта, широкого внедрения минеральных удобрений в сельскохозяйственное производство. Для этого даже в начале XX в. еще не было ни должного опыта, ни знаний, и несправедливо осуждать ушедшие поколения за проявляющиеся в настоящее время негативные последствия, но сегодня мы обязаны обеспечить нормальное существование будущих поколений.

В свое время успехи развития промышленности, широкой химизации выглядели обнадеживающими, отдача была высокой и трудно было представить, что за каждый дополнительный центнер зерна с гектара при внесении минеральных удобрений придется расплачиваться ухудшением экологической обстановки и появлением токсикологических ситуаций. То же относится к металлургическому производству, нефтедобыче и нефтепереработке.

Медико-биологические последствия использования атомной энергии начали, видимо, в полной мере осознавать только после атомных бомбардировок Хиросимы и Нагасаки. Поэтому современные меры предупреждения химического загрязнения биосферы и формирования оптимальной среды обитания стали разрабатываться с большим опозданием, а нормализовать экологическую обстановку труднее, чем предупредить загрязнение, поэтому и возникла такая ситуация, когда население и активисты борьбы за сохранение природной среды («зеленые») протестуют против строительства новых атомных электростанций, гидроузлов, теплоцентралей, химических заводов, настаивают на закрытии и перепрофилировании многих существующих предприятий. Эти опасения понятны, но далеко не всегда они обоснованы и хотя проистекают из накопленного негативного опыта, но при явно недостаточном знании предмета. Поэтому крайне важно в наше время глубокое экологическое образование как специалистов различного профиля, так и широких слоев населения.

В настоящее время проблемы экологии стали предметом обсуждения во многих парламентах мира, в том числе и в парламенте России. Острота проблемы столь велика и обсуждается она так широко и часто, что в средствах массовой информации, в выступлениях активистов и

парламентариев нередко происходит подмена понятий, что неизбежно приводит к путанице во взглядах и к противоречиям. Нередко, к сожалению, термин «экология» употребляют вместо терминов «природа» или «окружающая среда». Говорят о «плохой экологии» в том или ином регионе, о необходимости оздоровления экологии. В действительности термин «экология» может быть отнесен только к научной дисциплине. Этот термин ввел немецкий биолог-эволюционист Э. Геккель (1834—1919), и первоначально он означал часть биологии, изучающую отношения организмов между собой и с окружающей средой. Современная экология вышла за рамки этого определения, и известный русский биолог-эколог Н.Ф. Реймерс обозначил ее как «научное направление, рассматривающее некую значимую для центрального члена анализа (субъекта, живого человека) совокупность природных и отчасти социальных (для человека) явлений и предметов с точки зрения интересов этого центрального субъекта или живого объекта».

Современная экология распадается на ряд дисциплин (экология растений, города, популяционная, прикладная, социальная), которые рассматривают различные объекты, процессы, отношения, географические регионы. Но в любом случае экологические последствия химического загрязнения биосферы охватывают все те ситуации, которые изменяют отношения между организмами и средой; эти изменения, когда речь идет о загрязнении, ухудшают условия существования животных, растений и человека.

Охрана природы, борьба с химическим загрязнением биосферы и его экологическими последствиями возможны только одновременными усилиями многих стран. Специальная программа ООН по окружающей среде была выработана в 1972 г. на Стокгольмской конференции. В 1974 г. по инициативе СССР Генеральная ассамблея ООН приняла Международную конвенцию по запрещению использования нарушения природной среды в военных целях (крупномасштабные нарушения при военных действиях во Вьетнаме, Лаосе, Кампучии, а в последнее время — в зоне Персидского залива, на Балканском полуострове).

В 1977 г. на Первой межправительственной конференции принята Тбилисская декларация, в которой даны рекомендации по развитию образования в области окружающей среды на национальном, региональном и международном уровнях. Международный союз охраны природы и природных ресурсов (МСОП) объявил в 1980 г. Всемирную стратегию охраны природы (ВСОП), которая провозглашается как система рациональных методов управления деятельностью человека по использованию ресурсов биосферы.

Необходимо отметить также, что на Стокгольмской конференции в 1972 г. по инициативе Японии и Сенегала был учрежден Всемирный день окружающей среды — 5 июня.

Российская Федерация участвует более чем в 20 многосторонних конвенциях и соглашениях в области охраны природы. Среди них такие важные международные договоры, как:

Конвенция о трансграничном загрязнении воздуха на большие расстояния;

Конвенция по защите морской воды района Балтийского моря;

Венская конвенция об охране озонового слоя;

Конвенция о международной торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения;

Конвенция по предотвращению загрязнения моря сбросами отходов;

Рамсаарская конвенция о водноживотных угодьях, имеющих международное значение, главным образом в качестве местобитания водоплавающих птиц;

Конвенция о биологическом разнообразии;

Международная конвенция по регулированию китобойного промысла;

Конвенция о трансграничном воздействии промышленных аварий;

Базельская конвенция о контроле за трансграничной перевозкой опасных отходов и их хранением.

В Базельской конвенции Россия участвует в качестве полноправной Стороны, что регулируется соответствующими Постановлениями Российского Правительства в рамках Федерального закона.

Проводится активная работа в рамках выполнения Конвенции по защите морской среды в районе Балтийского моря.

Таким образом, в рамках 40 соглашений различного типа, из которых 23 являются базовыми и межправительственными, с 28 государствами осуществляется двустороннее сотрудничество. Сотрудничество в рамках ООН и других международных организаций направлено на обеспечение максимального учета интересов России в программах и проектах этих организаций на основе признанного статуса государств с переходной экономикой.

На стыке столетий заметно возросла деловая активность ученых-экологов, сотрудников департаментов и управлений по охране и рациональному природопользованию, общественных деятелей, занимающихся проблемами экологии и защиты окружающей среды. Только в 2000 г. состоялись многочисленные симпозиумы, форумы, съезды, посвященные различным аспектам природоохранной деятельности. Например, в Найроби (Кения) была принята Конвенция об изучении, охране и торговле видами дикой фауны и флоры, находящимися под угрозой исчезновения, а также Конвенция о биоразнообразии окружающей среды, в том числе особое внимание было уделено разделу «Почвы».

В Женеве (Швейцария) прошло заседание Рабочей группы по оценке воздействия техногенных факторов на окружающую среду.

Летом 2000 г. в Суздале (Россия) состоялся Съезд Докучаевского общества почвоведов, в центре внимания которого стояли проблемы охраны почвенного покрова от истощения и деградации, а также были предложены методические основы улучшения почвенного плодородия.

Несмотря на значительное внимание к природоохранным вопросам, реальное дело охраны биосферы возможно только после полного осознания учеными-специалистами, администраторами, предпринимателями опасности неотвратимых экологических последствий при бесконтрольном развитии промышленности, транспорта, при урбанизации и интенсивной химизации всех сфер человеческой деятельности.

ИСТОЧНИКИ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ

1.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

По оценке Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), из более чем 6 млн известных химических соединений практически используется до 500 тыс. соединений; из них около 40 тыс. обладают вредными для человека свойствами, а 12 тыс. являются токсичными.

За последние десятилетия потребление минеральных и органических сырьевых ресурсов резко возросло: в 1913 г. на одного жителя Земли ежегодно расходовалось 5 т минерального сырья, в 1940 г. — 7,4, в 1960 г. — 14,3, а к 2000 г. потребление достигло 40—50 т. Соответственно возрастают и объемы отходов промышленного, сельскохозяйственного и бытового происхождения (табл. 1).

Таблица 1. Объем (млн т) и структура отходов производства в мире

Категории отходов	Годы	Производство «классической» энергии	Промышленность	Сельское хозяйство	Коммунально-бытовой сектор	Всего
Главные газообразные загрязняющие вещества атмосферы	1970	17 326	47	1460	873	19 706
	2000	43 980	226	3780	2773	50 759
Выброс твердых частиц в атмосферу	1970	133	91	14	3	241
	2000	284	382	42	13	721
Твердые отходы	1970	—	4 000	—	1000	5 000
	2000	—	12 000	—	3000	15 000
Углеводороды	1970	42	14	9	4	69
	2000	140	57	27	20	244
Органические отходы	1970	—	—	4500	30	4530
	2000	—	—	13 000	50	13 050
Фекальные отходы	1970	—	—	9400	180	9580
	2000	—	—	24 000	320	24 320
Итого...	1970	17 501	4152	15 383	2090	39 126
	2000	44 404	12 665	40 849	6176	104 094

ЧЕЛЯБИНСКИЙ
ГОСУНИВЕРСИТЕТ
БИБЛИОТЕКА

324602

К концу XX в. загрязнение окружающей среды отходами, выбросами, сточными водами всех видов промышленного производства, сельского хозяйства, коммунального хозяйства городов приобрело глобальный характер и поставило человечество на грань экологической катастрофы.

Под *загрязнением окружающей среды* понимают поступление в биосферу любых твердых, жидких и газообразных веществ или видов энергии (теплота, звук, радиоактивность и т. п.) в количествах, оказывающих вредное влияние на человека, животных и растения как непосредственно, так и косвенным путем.

Загрязнения биосферы подразделяют на локальные, региональные и глобальные.

- *Локальные загрязнения* характерны для городов, крупных промышленных предприятий, районов добычи тех или иных полезных ископаемых, крупных животноводческих комплексов.

- *Региональные загрязнения* охватывают значительные территории и акватории, подверженные влиянию крупных промышленных районов.

- *Глобальные загрязнения* чаще всего вызываются атмосферными выбросами, распространяются на большие расстояния от места возникновения и оказывают неблагоприятное воздействие на крупные регионы, а иногда и на всю планету.

Источники загрязняющих веществ разнообразны (табл. 2), а виды отходов и характер их воздействия на компоненты биосферы многочисленны.

Биосфера загрязняется твердыми отходами, газовыми выбросами и сточными водами металлургических, металлообрабатывающих и машиностроительных заводов.

Огромный вред наносят водным ресурсам сточные воды целлюлозно-бумажной, пищевой, деревообрабатывающей, нефтехимической промышленности.

Развитие автомобильного транспорта привело к загрязнению атмосферы городов и транспортных коммуникаций тяжелыми металлами и токсичными углеводородами, а постоянное возрастание масштабов морских перевозок вызвало почти повсеместное загрязнение морей и океанов нефтью и нефтепродуктами.

Массовое применение минеральных удобрений и химических средств защиты растений привело к появлению ядохимикатов в атмосфере, почве и природных водах, к загрязнению биогенными элементами водоемов, водотоков и сельскохозяйственной продукции (нитраты, пестициды и т. д.)

При горных разработках на поверхность земли извлекаются миллионы тонн разнообразных, зачастую фитотоксичных горных пород, образующих пылящие и горячие терриконы и отвалы.

В процессе эксплуатации химических заводов и тепловых электро-

Таблица 2. Общий характер источников загрязнения и их связь с различными видами антропогенной деятельности

Вид деятельности	Общий тип загрязнения	Объекты загрязнения	Тип источника	Режим внесения загрязнения
Добыча твердых полезных ископаемых	Резко преобладает минеральный в виде стоков (шахтные и рудничные воды, стоки обогательных процессов) и твердых отходов (шламы, породные отвалы)	Почва, вода	Точечный	Постоянный
Добыча жидких горючих полезных ископаемых	Преобладает органический в виде стоков (утечка нефти) и выбросов (утечка газообразных углеводородов), в меньшей степени минеральный в виде стоков минерализованных нефтяных вод	Почва, вода, воздух	•	Постоянный и спонтанный (катастрофические разливы)
Производство энергии	Преобладает минеральный в виде выбросов (газообразные продукты сгорания и зола) и в меньшей степени — твердых отходов (золашлаковые хранилища), стоков (охлаждающие воды)	Воздух, вода, почва	•	Постоянный
Промышленное производство	Равноценно минеральный и органический, часто смешанный в виде твердых отходов (шлаки, осадки очистных сооружений, пыль, бракованная продукция, остатки сырья после использования полезных компонентов и т. д.), жидких отходов (отработанные растворы особо токсичных веществ), выбросов (паропылегазовые централизован-ные выбросы горючих и токсичных производств, воздушно-пылевые неорганизованные выбросы местной вентиляции производственных помещений), стоков (промысловые жидкости, отработанные растворы, условно-чистые воды после очистных сооружений)	Воздух, вода, почва	Точечный для каждого объекта; площадной для крупных промышленных зон с дальними выбросами и стоком в водоток регионального значения	Спонтанный или циклический для отдельных предприятий, постоянный для промышленных зон

Вид деятельности	Общий тип загрязнения	Объекты загрязнения	Тип источника	Режимы внесения загрязнений
Коммунальное хозяйство	Равноценно минеральный и органический в виде стоков (бытовая канализация, обычно принимающая значительную долю промышленных и ливневых вод) и твердых отходов (бытовой и строительный мусор), в меньшей степени — выбросов (открытое и промышленное сжигание мусора)	Вода, почва, воздух	Точечный	Постоянный
Транспорт	Преобладает минеральный в виде выброса (газообразные продукты сгорания с примесью аэрозольных частиц), в меньшей степени органический в виде стоков (промывочные воды с углеводородами)	Воздух, в меньшей степени почва	Линейный	Циклический
Земледелие	Преобладает минеральный (удобрения), в меньшей степени органический (агрохимикаты)	Почва, растения	Площадной	Циклический
Животноводство	Преобладает органический в виде стоков	Вода, почва	Точечный	Постоянный
Использование продуктов дикой природы (лесное, рыбное хозяйство)	Преобладает органический в виде твердых отходов	Почва		Циклический

станций также образуются огромные количества твердых отходов (огарки, шлаки, золы и др.), которые складываются на больших площадях, оказывая негативное влияние на атмосферу, поверхностные и подземные воды, почвенный покров (пыление, выделение газов).

Жители больших городов страдают от чрезмерного загрязнения воздуха, в результате чего заводские районы некоторых городов становятся непригодными для проживания (табл. 3).

Таблица 3. Выбросы вредных веществ в атмосферу от стационарных источников в отдельных городах, тыс. т

Город	Всего	В том числе				
		твердых	газообразных и жидких	диоксида серы	оксида азота	оксида углерода
Алма-Ата	47	10	37	16	3	15
Архангельск	85	20	65	45	5	13
Ашгабад	7	4	3	0,5	0,5	1,5
Баку	421	163	258	18	16	49
Братск	158	41	117	21	6	85
Волгоград	228	42	186	38	19	60
Вильнюс	34	2	32	19	4	5
Джамбул	107	32	75	52	13	3
Донецк	178	22	156	31	7	110
Душанбе	31	12	19	6	4	8
Ереван	52	5	47	15	9	11
Запорожье	267	70	197	25	14	147
Иркутск	94	29	65	29	8	26
Киев	70	12	58	19	22	5
Кемерово	122	37	85	26	28	21
Кишинев	31	4	27	11	6	5
Красноярск	259	78	181	39	13	115
С.-Петербург	236	46	190	74	47	41
Магнитогорск	849	170	679	84	34	548
Мариуполь	777	113	664	54	30	573
Минск	112	10	102	30	17	41
Москва	312	30	282	70	99	28
Могилев	115	7	108	67	7	22
Новокузнецк	833	136	697	90	34	562
Одесса	88	19	69	15	5	27
Рига	37	9	28	9	2	9
Таллинн	41	7	34	20	4	6
Ташкент	50	16	34	2	5	19
Тбилиси	42	7	35	4	3	22
Усть-Каменогорск	143	24	119	69	12	36
Уфа	304	9	295	72	25	36

Данные, приведенные в табл. 3, показывают состояние атмосферы городов и возможные уровни загрязненности почвенного покрова и поверхностных вод городских и прилегающих к ним территорий, куда основная масса выбросов поступает в виде выпадений атмосферной пыли, аэрозолей, кислотных дождей. Статистические данные говорят о том, что окружающая среда в ряде крупных промышленных городов (Магнитогорск, Новокузнецк и др.) находится в катастрофическом состоянии.

Средняя техногенная нагрузка отдельных химических элементов на поверхность земной суши значительно возросла и находится в пределах 500—1000 кг/(км² · год) для Na, Cl, Ca, Fe; 500—200 кг/(км² · год) для S, N, K, Al, P, а для токсичных элементов F, Cu, Zn, Pb, Ni, As, Cd достигает 10—0,1 кг/(км² · год).

Эти данные свидетельствуют о том, что расширение масштабов техногенной сферы связано с интенсивным диспергированием вещества суши, запылением и химическим загрязнением атмосферы, возвратным выпадением аэрозолей, антропогенной пыли и химических соединений на сушу и поверхностные воды, т. е. химическим загрязнением гидросферы и почвенного покрова.

1.2. ПРОМЫШЛЕННЫЕ ИСТОЧНИКИ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ

По данным В.Г. Сахаева и Б.В. Щербицкого (1987), в начале 80-х годов XX столетия на нашей планете добывалось около 100 млрд т различных руд, горючих ископаемых, строительных материалов. При этом в результате хозяйственной деятельности человека в биосферу поступило более 200 млн т диоксида углерода, около 146 млн т диоксида серы, 53 млн т оксидов азота и другие химические соединения. Побочными продуктами деятельности промышленных предприятий явились также 32 млрд м³ неочищенных сточных вод и 250 млн т пыли.

Горнодобывающая промышленность. Минеральные ресурсы, почти все виды которых относятся к практически невозобновимым, современной горной промышленностью используются далеко не полностью. В большинстве стран остается в недрах или выбрасывается в отвалы 12—15 % руд черных и цветных металлов. Так называемые плановые потери каменного угля составляют 40 %, нефти — в среднем 56 %. При разработке полиметаллических руд из них, как правило, извлекаются один-два металла, которые в настоящий момент особенно нужны, а остальные сопутствующие металлы выбрасываются вместе с вмещающей породой. При добыче калийных солей и слюды в отвалах остается до 80 % сырья (В.Д. Горлов, 1977).

К XXI в. мировой объем добычи полезных ископаемых достиг 650 млрд т; для их извлечения перемещаются сотни миллиардов тонн вскрышных пород, грунта, почвы. Геологическая деятельность челове-

ка превосходит по мощи природные процессы и приводит к резкому ухудшению экологической обстановки на землях горного отвода и прилегающих к ним территориях.

Массовые взрывы на карьерах стали регулярными и являются очень крупными источниками пыли и ядовитых газов. Так, на Криворожском железорудном бассейне производили взрывы мощностью 500—700 т взрывчатых веществ. При этом масса взрывааемых пород достигает 2 млн т, а объем пылегазового облака — 15—20 млн м³ в зависимости от прочности и обводненности пород, удельного расхода взрывчатых веществ и т. д. Как правило, при мощном взрыве пылегазовое облако рассеивает 200—250 т пыли в радиусе 2—4 км от эпицентра взрыва, вызывая загрязнение окружающей среды на прилегающих территориях.

Установлено, что в 80-е годы в Рурском и Верхнесилезском бассейнах на каждые 100 м² площади ежедневно выпадало 2—5 кг пыли; интенсивность солнечного свечения в Рейн-Вестфалии (Германия) уменьшалась на 20 %, а в Катовицах (Польша) — на 50 %.

По данным польских ученых, почва на прилегающих к карьерам и шахтам полях оказывается погребенной под слоем пыли толщиной до 0,5 м и на долгие годы теряет свое плодородие.

Запыленность воздуха и резкое ухудшение жизненных условий усиливаются вследствие выветривания горных пород, складированных в отвалы. Более 70 % терриконов Кузбасса и 85 % отвалов Донбасса относятся к горящим. На расстоянии нескольких километров от них в воздухе значительно повышена концентрация SO₂, CO, CO₂. Резко повышается загрязненность почв и поверхностных вод тяжелыми металлами на территориях, прилегающих к отвалам рудников по добыче полиметаллических руд, а для почвенного покрова в районах урановых рудников характерно высокое содержание радионуклидов.

Разработка месторождений полезных ископаемых в большинстве случаев негативно влияет на гидрогеологические условия района добычи и приводит к образованию депрессионных воронок и обезвоживанию земель и водоемов на прилегающих территориях. В то же время сброс карьерных вод и вод шахтного отлива в природные водоемы повышает их кислотность.

Ведение горных работ открытым — наиболее дешевым — способом приводит к ландшафтным нарушениям, которые по своим масштабам соизмеримы с последствиями крупных природных катастроф. Так, в районе горных выработок в Кузбассе образовались многочисленные цепи глубоких (до 30 м) провалов, тянувшихся более чем на 50 км, общей площадью до 300 км² и объемом более 50 млн м³.

От 50 до 85 % всей горной массы, извлекаемой из таких карьеров, перемещается в отвалы и шламохранилища, занимающие большие территории зачастую весьма плодородных земель. Эти отвалы не только сокращают площади сельскохозяйственных угодий, но являются источниками различных загрязняющих веществ, которые развеваются

ветрами, повышая запыленность атмосферы, угнетающе действуют на растительность прилегающих территорий, загрязняют почвенный покров и поверхностные воды. Поэтому размещение отвалов, их рациональное использование и рекультивация ландшафтов в районах горных выработок являются важнейшей задачей. Рекультивация отвалов осуществляется путем их нивелирования, нанесения плодородного почвенного слоя с последующим сельскохозяйственным освоением, залужением или облесением.

Теплоэнергетика. В качестве топлива используют уголь, нефть и нефтепродукты, природный газ и реже — древесину и торф. Основными компонентами горючих материалов являются углерод, водород и кислород, в меньших количествах содержатся сера и азот, присутствуют также следы металлов и их соединений (чаще всего оксиды и сульфиды).

В теплоэнергетике источником массированных атмосферных выбросов и крупнотоннажных твердых отходов являются теплоэлектростанции и любые промышленные и коммунальные предприятия, работа которых связана со сжиганием топлива. В состав отходящих дымовых газов входят диоксид углерода, диоксид и триоксид серы и ряд других компонентов, поступление которых в воздушную среду наносит большой ущерб как всем основным компонентам биосферы, так и предприятиям, объектам городского хозяйства, транспорту, и, разумеется, населению городов.

Наряду с газообразными выбросами теплоэнергетика является «производителем» огромных масс твердых отходов; к ним относятся «хвосты» углеобогащения, зола и шлаки. Отходы углеобогащательных фабрик содержат 55—60 % SiO_2 , 22—26 % Al_2O_3 , 5—12 % Fe_2O_3 , 0,5—1 % CaO , 4—4,5 % K_2O и Na_2O и до 5 % С. Они поступают в отвалы, которые пылят, «дымят» и резко ухудшают состояние атмосферных и прилегающих территорий.

Одним из видов обогащения угля является технологический процесс по уменьшению содержания в топливе серы. При этом образуется крупнотоннажный твердый отход, содержащий 42—46 % серы и 5—8 % углерода — углистый колчедан. Только в Подмосковном угольном бассейне его запасы превышают 60 млн т.

В настоящее время огромные площади занимают твердые отходы тепловых электростанций (ТЭС) — золы и шлаки, близкие по составу к металлургическим. Их ежегодный выход достигает 70 млн т, тогда как степень использования не превышает 1—2 %.

Металлургическая и металлообрабатывающая промышленность. Черная и цветная металлургия и металлообрабатывающая промышленность занимают одно из первых мест по объему загрязнений, выбрасываемых в окружающую среду.

Производство чугуна и стали в нашей стране ежегодно сопровождается образованием более 70 млн т металлургических шлаков, из

Таблица 4. Химический состав металлургических шлаков, % (по Н.С. Торочинскому и др.)

Вид шлака	Основные компоненты							
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO	SO ₃
Доменные шлаки заводов:								
Юга	33—48	4—9	45—50	2—4	0,5—1,5	1—3	2—3	2—4
Центра	33—40	7—9	44—48	1—3	0,1—0,3	0,3—0,5	0,5—1,5	2—4
Урала и Сибири	35—37	12—16	30—38	4—7	0,1—0,3	0,1—0,4	0,5—2,0	0,5—1,5
Мартеновские	22—25	2—6	38—40	9—14	2—4	5—12	6—9	0,2—0,6
Ваграночные	38—46	9—13	20—32	0,5—2,0	0,5—1,5	5—13	5—8	0,2—0,4
Цветной металлургии	35—40	6—10	16—18	2—7	1—2	20—35	0,1—0,4	0,5—2,0

которых используется немногим более 50 %. Кроме того, различные виды металлургического производства и металлообработки (доменное, сталеплавильное, горячий прокат, травление металлов и т. д.) дают большие массы разнообразных по составу шламов и пылей, используемых частично или вообще не используемых. Только накопление шламов с содержанием железа около 50 % на заводах черной металлургии достигает 20 млн т/год. В целом производство 1 т стали сопровождается образованием около 0,4 т твердых отходов, не считая дымовых газов и загрязненных сточных вод.

Металлургические шлаки представляют собой силикатные системы с различным содержанием железа (табл. 4). Те же шлаки содержат тяжелые металлы, мышьяк, сурьму, остатки флотагентов и другие примеси, которые из отвалов и других накопителей отходов попадают в окружающую среду.

На выплавку 1 т чугуна различные предприятия расходуют от 25 до 700 м³ воды, на 1 т ферросплавов — от 40 до 800 м³, а на 1 т алюминия — около 1500 м³. Неоправданно широкие пределы удельного водопотребления зависят только от несовершенства применяемой технологии, так как на предприятиях черной металлургии возможен почти полностью замкнутый цикл оборотного водоснабжения, без сброса сточных вод в реки и водоемы. Еще опаснее сточные воды предприятий цветной металлургии, которые наряду с солями тяжелых металлов содержат цианиды, тиоцианаты, сульфиды, сероводород и соединения мышьяка, отравляющие гидробиоту и делающие воду непригодной для питья, водопоя, орошения, а зачастую и для технического использования.

Металлургическое производство яв-

ляется опасным источником загрязнения атмосферы отходящими газами и твердыми выбросами. Подготовка сырья, загрузка руды и кокса в доменную печь и ряд других процессов вызывают образование огромного количества пыли, а отходящие газы доменного и конверторного производств содержат много оксида углерода и очень токсичны, хотя представляют собой ценное топливо, которое следует очищать и использовать на металлургических комбинатах.

Выбросы предприятий черной металлургии имеют высокую (300—400, а иногда до 800° С) температуру и могут быть использованы как теплоносители. Загрязнение воздуха от предприятий черной металлургии в зависимости от силы ветра распространяется на расстояние 15—25 км.

Воздушный бассейн загрязняют и многочисленные источники «неорганизованных» выбросов данной отрасли: рудные дворы, бункерные эстакады, узлы агломерационного производства и переработки шлаков. Так, выброс диоксида серы при агломерировании составляет около 190 г на 1 т руды, а в отходящих газах мартеновских печей, работающих на кислородном дутье, содержится до 60 кг СО и до 3 кг SO₂ в расчете на 1 т готовой продукции.

В мире ежегодно выплавляется *цветных металлов* приблизительно в 15 раз меньше, чем черных. Однако на 1 т производимого цветного металла выход шлаков составляет 10—200 т, поэтому их масса вполне сопоставима с выходом шлаков в черной металлургии.

В отвалных шлаках цветной металлургии обнаруживают значительные массы ценных компонентов, причем в ряде случаев их содержание выше, чем в добываемых рудах. Так, в отвалах шлаков медеплавильных заводов содержится более 27 млн т железа, 335 тыс. т меди и 2 млн т цинка; в шлаковых отвалах свинцовых заводов — до 3 млн т железа, более 900 тыс. т цинка, 150 тыс. т свинца, 70 тыс. т меди. Подобные шлаки должны перерабатываться для извлечения ценных металлов, но они же являются и опасным источником загрязнения почв и поверхностных вод тяжелыми металлами. Производство цветных металлов, но сплавов и гальваническое производство поставляют в биосферу Se, As, Sb, Cu, Ag, Sr, Zn, Cd, Hg, Al, Sn, Pb, Bi, Mo, W, Ni. Кроме твердых отходов металлургические и металлообрабатывающие заводы сбрасывают в реки и другие водоприемники сточные воды, содержащие твердые взвеси, растворы и эмульсии солей, кислот и щелочей, растворимые соединения тяжелых металлов, цианиды и углеводороды.

Цветная металлургия является вторым после теплоэнергетики загрязнителем биосферы диоксидом серы. В процессе обжига и переработки сульфидных руд цинка, меди, свинца и некоторых других металлов в атмосферу выбрасываются газы, содержащие 4—10 % SO₂ — концентрация, достаточная для организации производства серной кислоты.

В районах земного шара с мощным медеплавильным производством (штат Теннесси в США, о. Тасмания) выбросы отходящих газов без очистки привели к полной гибели растительности, эрозии почв и образованию пустынных территорий. Кроме диоксида серы эти газы содержат триоксид мышьяка, хлорид и фторид водорода и другие токсические соединения.

Химическая промышленность. Предприятия химической промышленности являются источниками менее крупнотоннажных, но значительно более разнообразных и токсичных стоков и выбросов в биосферу. К ним в первую очередь следует отнести органические растворители, амины, альдегиды, хлор и его производные, оксиды азота, циановодород, фториды, сернистые соединения (диоксид серы, сероводород, сероуглерод), металлоорганические соединения, соединения фосфора, ртуть. Перечень некоторых опасных для окружающей среды отходов химической промышленности представлен в табл. 5.

Содержание вредных веществ в воздушном бассейне повышается из-за размещения технологического оборудования на открытых площадках, нарушения его герметичности, большого количества наружных технологических коммуникаций.

При сернокислотном производстве происходит выброс больших объемов SO₂ и других соединений серы.

Заводы азотных удобрений выбрасывают в сутки 2—5 т оксидов азота, азотной и азотистой кислот; их концентрация в воздухе на расстоянии 0,5 км от предприятий достигает 1,3 мг/м³ (И.Е. Кузнецов и др., 1979).

Предприятия по производству анилиновых красителей, вискозы, фотопленки и целлулоида загрязняют воздух оксидами азота.

Поставщиками хлора в атмосферу являются предприятия по производству пестицидов, органических красителей, соды, соляной и уксусной кислот, а фтор и его соединения поступают в атмосферу в выбросах заводов по производству фосфорных удобрений, эмалей и т. п.

Заводы синтетического каучука выбрасывают в воздушный бассейн стирол, толуол, ацетон, изопрен, а содовые заводы — аммиак, оксид фосфора (V), диоксид серы.

Температура многих отходящих газов заводов химической промышленности практически не отличается от температуры окружающей среды, в результате чего происходит скопление токсических веществ вблизи источников выбросов.

Коксохимическое производство загрязняет атмосферу пылью и сложной смесью летучих соединений. При загрузке-выгрузке коксовых батарей и даже незначительных нарушениях режима их работы в атмосферу выбрасывается неочищенный коксовый газ, содержащий СО, СО₂, фенол, нафталин, бензол и его производные. Вблизи предприятий черной металлургии содержание различных канцерогенов в

воздухе в 7 раз выше, чем в районах, не подверженных воздействию их выбросов (И.Е. Кузнецов, Т.М. Троицкая, 1979).

Таблица 5. Характерные выбросы в атмосферу предприятиями химической промышленности

Производство	Вредные выбросы
Азотной кислоты	NO, NO ₂ , NH ₃
Серной кислоты:	
нитрозной	NO, NO ₂ , SO ₂ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ , Fe ₂ O ₃ (пыль)
контактной	SO ₂ , SO ₃ , H ₂ SO ₄ , Fe ₂ O ₃ (пыль)
Соляной кислоты	HCl, Cl ₂
Щавелевой кислоты	NO, NO ₂ , C ₂ H ₂ O ₄ (пыль)
Сульфаминовой кислоты	NH ₃ , NH(SO ₂ NH ₂) ₂ , H ₂ SO ₄
Фосфора и фосфорной кислоты	P ₂ O ₅ , H ₃ PO ₄ , HF, фосфогипс (пыль)
Уксусной кислоты	CH ₃ CHO, CH ₃ COOH
Сложных удобрений	NO, NO ₂ , NH ₃ , HF, H ₂ SO ₄ , P ₂ O ₅ , HNO ₃ , пыль удобрений
Карбамида	NH ₃ , CO, (NH ₂) ₂ CO (пыль)
Аммиачной селитры	CO, NH ₃ , HNO ₃ , NH ₄ NO ₃ (пыль)
Суперфосфата	H ₂ SO ₄ , HF, суперфосфат (пыль)
Аммиачной воды	NH ₃
Жидких углеаммиакатов	NH ₃
Хлорида кальция	HCl, H ₂ SO ₄ , CaCl ₂ (пыль)
Хлорной извести	Cl ₂ , CaCl ₂ (пыль)
Поливинилхлорида	Hg, HgCl ₂ , NH ₃
Электролиз NaCl	Cl ₂ , NaOH
Тетрахлорэтилена	HCl, Cl ₂
Ацетона	CH ₃ CHO, (CH ₃) ₂ CO
Аммиака	NH ₃ , CO
Метанола	CH ₃ OH, CO
Капролактама	NO, NO ₂ , SO ₂ , H ₂ S, CO
Диоксида титана	TiO ₂ (ильменит), FeO, Fe ₂ O ₃
Ацетилена	C ₂ H ₂ , сажа
Карбофоса	SO ₂ , P ₂ O ₅ , H ₂ S, карбофос (пыль)
Водорода методом конверсии CO и CH ₄	CO
Катализаторов	NO, NO ₂ , пыль катализаторов
Минеральных пигментов	Fe ₂ O ₃ , FeSO ₄ , фосфогипс (пыль)
Искусственных волокон	H ₂ S, CS ₂

Разнообразными токсикантами насыщены сточные воды химических предприятий. Наряду с соединениями, выбрасываемыми предприятиями в атмосферу, стоки содержат и другие весьма опасные

органические вещества, минеральные кислоты различных концентраций вплоть до концентрированных, растворимые соли, щелочи и т. д. Огромный вред наносят рекам и водоемам стоки целлюлозно-бумажной промышленности: в сточных водах одного целлюлозно-бумажного комбината средней мощности содержится такое же количество органических веществ, как в сточных водах города с населением в 2,5 млн человек.

Так же опасны сточные воды заводов искусственного волокна, коксохимических и газосланцевых предприятий, содержащие смолистые вещества, фенолы, меркаптаны, органические кислоты, альдегиды, спирты, красители. Их токсическое действие распространяется на большие расстояния, особенно в реках с сильным течением, так как органические примеси сточных вод минерализуются медленно. Накопление жидких отходов в специальных водоемах — хвостохранилищах также чревато большой опасностью для окружающей среды: известны случаи прорыва подобных накопителей и отравления на большом протяжении вод Днестра, Северского Донца и некоторых других.

В то же время в результате определенных изменений в технологии можно использовать не менее 90 %, а в производстве вискозного волокна — до 95 % воды в оборотном водоснабжении и многократно уменьшить объем их сточных вод. Бессточные системы производства уже используют на заводах синтетического каучука, где раньше расходовали до 4000—5000 т воды на синтез 1 т каучука, и на фосфорных заводах, где очистка стоков малоэффективна и не может обеспечить защиту вод от загрязнения.

Организация бессточных производственных схем неразрывно связана с извлечением и утилизацией большинства растворенных в них компонентов, которые могут быть использованы в хозяйстве. На предприятиях хлорной промышленности из сточных вод извлекают тысячи тонн дихлор- и трихлорэтана, одновременно предотвращая загрязнение рек и водоемов токсичными соединениями. На Запорожском коксохимическом заводе из сточных вод получают тиоцианат натрия и другие натриевые соли. Рязанский комбинат искусственного волокна, регенерируя сточные воды, получает серную кислоту, экономя при этом до 20 тыс. м³ свежей воды в сутки, а Саратовский гидролизный завод, утилизируя барду, производит 15 тыс. т кормовых дрожжей в год.

К сожалению, пока утилизируется лишь малая часть отходов крупных промышленных комбинатов. На отвальных площадках лежат миллионы тонн фосфогипса, сульфата железа, пиритного огарка; такая же картина наблюдается на многих химических производствах страны. Пыление этих отвалов, размывание их дождями приводят к загрязнению атмосферы, поверхностных и подземных вод и почвенного покрова прилегающих территорий.

Добыча, транспортировка и переработка нефти. В мире ежегодно

добывается более 4,0 млрд т сырой нефти, при добыче, транспортировке и переработке которой теряется около 50 млн т нефти и нефтепродуктов. В результате значительные территории суши и обширные морские и океанские акватории загрязняются нефтяными углеводородами.

Основными источниками загрязнения нефтью и нефтепродуктами почв и поверхностных вод суши являются нефтепромыслы на суше и континентальном шельфе, нефтераспределительные пункты и базы, автомобильный транспорт, предприятия нефтеперерабатывающей промышленности. Причиной загрязнений бывают, как правило, грубые нарушения технологии добычи и переработки нефти и нефтепродуктов, а также различные аварийные ситуации, при которых происходят разливы нефти, нефтепродуктов и вод, содержащих нефть. К ним относятся:

1) пластовые воды, характеризующиеся высокой минерализацией и средним содержанием нефти около 3 г/л;

2) законтурные воды нефтяных пластов и сточные воды, полученные в результате отделения пластовых вод и первичной подготовки нефти;

3) подземные воды и буровые растворы, содержащие нефть;

4) сточные воды нефтепереработки, содержащие до 10 г/л нефти.

Очистку вод, содержащих нефть, производят непосредственно на промыслах, но действующие установки, как правило, малоэффективны. Ошибки и технические неполадки в процессе бурения и эксплуатации скважин приводят к «залповым» выбросам нефти и нефтяного газа, что вызывает локальные, но очень сильные загрязнения окружающей среды. При выбросах газа («газовых шапок») нефтяных месторождений его компоненты осаждаются на поверхности суши и водоемов, загрязняют растительный покров, проникают с атмосферными осадками в глубь почвы.

Значительное количество нефти и нефтяных углеводородов поступает в биосферу при ее переработке. По мере того как возрастает глубина переработки нефти, увеличивается и количество стоков, которые отличаются более сложным составом и включают разнообразные токсические соединения, в том числе пропан, бутан, этилен, фенол, бензол и другие углеводороды.

Серная кислота, используемая в больших количествах в нефтехимии, — один из наиболее вредных для окружающей среды отходов нефтепереработки. Крупнотоннажные сернокислотные отходы содержат в зависимости от технологии производства от 8—10 до 80—85 % H_2SO_4 и от 2—3 до 10—15 % нефтяных углеводородов, включая парафины и ароматические соединения. Регенерация отработанной серной кислоты технологически весьма сложна и обходится втрое дороже, чем получение чистой серной кислоты. Поэтому сернокислотные отходы обычно сливаются в овраги, горные выработки, а при малых концентрациях H_2SO_4 — в реки, отравляя и загрязняя почвы и поверхностные

воды. Утилизация сернокислотных отходов — сложная хозяйственная проблема.

Объем выбросов SO_2 на нефтеперерабатывающем заводе мощностью 12 млн т составляет 219 тыс. т в год, причем их отрицательное влияние проявляется на расстоянии до 20 км от предприятия. Мощные предприятия нефтепереработки имеют стабильно высокое содержание загрязняющих веществ вблизи источника, очень медленно снижающееся по мере удаления от него. Наиболее опасная обстановка возникает в аварийных ситуациях, риск которых нельзя исключать даже при использовании современных технологий и новейшей аппаратуры. Достаточно напомнить катастрофу на нефтехимическом заводе в г. Бхопал (Индия) в 1984 г., когда выброс газового облака, содержащего метилизоцианат, привел к гибели 5 тыс. человек и серьезному нарушению здоровья (потеря зрения, психические расстройства и другие заболевания) у более чем 200 тыс. жителей.

Значительно загрязняют почвы и поверхностные воды городские стоки, содержащие продукты неполного сгорания нефти и нефтепродуктов, отработанные смазочные масла, охлаждающие эмульсии и другие соединения нефтяного происхождения.

Нефть считается одним из самых распространенных и самых опасных загрязняющих веществ в гидросфере, так как около трети ее мирового производства добывается на континентальном шельфе. Большую опасность представляют перевозки нефти крупнотоннажными танкерами-нефтевозами (табл. 6).

Таблица 6. Источники загрязнения гидросферы нефтью

Источник загрязнения	Общее количество, млн т/год	Доля, %
Морские перевозки	2,13	34,9
В том числе:		
обычные перевозки	1,83	30,0
катастрофы	0,3	4,9
Вынос реками	1,9	31,1
Попадание из атмосферы	0,6	9,8
Природные источники	0,6	9,8
Промышленные отходы	0,3	4,9
Городские отходы	0,3	4,9
Отходы прибрежных нефтеочистительных заводов	0,2	3,2
Добыча нефти в открытом море	0,08	1,3
В том числе:		
обычные операции	0,02	0,3
аварии	0,06	0,98

Общая масса нефтепродуктов, ежегодно попадающих в моря и океаны, приближенно оценивается в 5—10 млн т. Сухогрузный и пассажирский водный транспорт также сбрасывает в воды большое количество отработанной нефти и нефтепродуктов. В настоящее время почти 100 % морских судов работает на жидком топливе, причем их мощность возрастает из года в год. Нефть и нефтепродукты поступают в Мировой океан в процессе бункеровки топлива, вследствие утечек, при перекачке за борт трюмных вод, из-за неполного сгорания топлива и т. п.

Своего рода «залповыми» выбросами нефтепродуктов в биосферу стали аварии нефтеналивных судов при столкновениях, посадке на мель. Такое происходит чаще на оживленных судоходных линиях или в мелководных прибрежных районах, например авария танкера «Торри Каньон», который в марте 1967 г. разбился на рифах у берегов Англии, тогда в море вылилось 117 тыс. т сырой нефти; крушение у берегов Аляски в 1989 г. танкера «Экстон» и подобные катастрофы меньшего масштаба. В начале 1991 г. большое количество сырой нефти было выброшено в море во время военных действий в районе Персидского залива («экологическая война»). Использование при транспортировке нефти супертанкеров, обладающих большой массой, глубокой осадкой и малой маневренностью, с экологической точки зрения весьма опасно, тем не менее, суда водоизмещением 500 тыс. т уже спущены на воду, а суда водоизмещением 800 тыс. т проектируются и строятся в ряде государств.

Атомная промышленность. Развитие атомной промышленности, ядерной энергетики и применение радиоактивных изотопов в технике, научных исследованиях, медицине неизбежно приводят к повышению уровня радиации окружающей среды.

Источниками радиоактивного загрязнения биосферы могут быть выпадение радиоактивных аэрозолей, поступивших в стратосферу в результате испытаний ядерного оружия; выпадение радиоактивных изотопов, образовавшихся в результате уничтожения в высоких слоях атмосферы ядерных энергетических установок; отходы атомной промышленности, захороненные с нарушением технологии или потерянные при транспортировке; все виды стоков, сбросов и выбросов при работе и авариях на атомных электростанциях (АЭС), подводных и надводных судах с атомными двигателями; радиоактивные вещества, попавшие в биосферу в результате аварийных ситуаций и несчастных случаев, связанных с атомным оружием; неконтролируемые источники радиации (отходы урановых шахт, производства, на которых используются радиоактивные изотопы, заводы по переработке горючих веществ). Радиоактивное загрязнение биосферы тем более опасно, что

использование радиоактивных изотопов в промышленности и энергетике локализовано в районах с наибольшей плотностью населения.

В течение многих лет массовым источником радиоактивного загрязнения биосферы были регулярные испытания ядерного оружия в разных регионах земного шара. Только за период с 1945 по 1980 гг. проведено свыше 1200 атомных взрывов, из которых около половины — в атмосфере. В момент ядерного взрыва все радиоактивные продукты находятся в атомном состоянии. По мере охлаждения облака взрыва тугоплавкие материалы оболочки бомбы конденсируются и во взвешенном состоянии переносятся на огромные расстояния (табл. 7).

Таблица 7. Доля различных выпадений, %, в зависимости от мощности взрыва

Вид взрыва	Тип выпадения при мощности взрыва				
	более 1 Мт			менее 1 Мт	
	локальные	тропосферные	глобальные	локальные	тропосферные
Воздушный	0	1	99	0	100
Наземный	79	1	20	80	20

Радиоактивные изотопы, находящиеся в атомном состоянии, взаимодействуют с обычными аэрозолями. Образовавшиеся радиоактивные золи попадают в верхнюю и среднюю тропосферу и через 3—4 недели распространяются в пределах всего полушария.

Среднее время пребывания радиоактивных аэрозолей в тропосфере зависит от высоты ее слоя и метеорологических особенностей района: во всей толще тропосферы оно колеблется от 20 до 30 суток, в трехкилометровом нижнем слое тропосферы составляет от 2 до 10 дней. Из атмосферы радиоактивные аэрозоли выносятся осадками: захватываются в облаках при образовании дождевых капель.

Кроме радиоактивных продуктов деления урана или плутония в глобальных радиоактивных выпадениях могут присутствовать радиоактивные изотопы, возникающие в результате взаимодействия нейтронов, образующихся при ядерном взрыве, с атомами элементов заряда, конструкций и элементов, содержащихся в воздухе, почве, породах. Вследствие взаимодействия нейтронов с элементами заряда образуется нептуний-239, а при термоядерном взрыве — тритий и уран-237. При взаимодействии нейтронов с конструктивными элементами устройства образуются кобальт-60, кобальт-57, вольфрам-185, вольфрам-181, вольфрам-187, рений-188 и родий-102. При взаимодействии с компонентами воздуха образуются аргон-41, углерод-14 и тритий. При взаимодействии с почвой активируются алюминий, кремний, натрий, марганец, железо, кобальт и другие элементы (табл. 8).

Таблица 8. Радиоактивные изотопы, образующиеся в почве при ядерном взрыве

Радиоактивный изотоп	Период полураспада	Радиоактивный изотоп	Период полураспада
Марганец-56	2,6 часа	Железо-59	45 дней
Калий-42	12,5 часа	Кальций-45	163 дня
Натрий-24	15 часов	Железо-55	2,9 года
Фосфор-32	14 дней		

Среди радиоактивных изотопов с большими периодами полураспада, которые могут накапливаться на поверхности почвы, следует отметить наиболее долгоживущие: тритий, плутоний-239, плутоний-240, плутоний-238, углерод-14, железо-55, кобальт-60. Долгоживущие изотопы, поступившие в атмосферу в результате ядерных взрывов, рано или поздно выпадают на поверхность суши или на водную поверхность. В почве они аккумулируются, загрязняя ее.

Другим источником радиоактивного загрязнения биосферы являются радионуклиды, образовавшиеся в процессе работы атомных реакторов. По своему составу они близки к изотопам, образующимся при ядерных взрывах. При нормальной работе АЭС в окружающую среду поступают марганец-54, кобальт-58, кобальт-60, иод-131, цезий-134, цезий-137, стронций-89, стронций-90 и тритий. Основной путь их утечки из реактора — диффузия осколков деления через стенки тепловыделяющих элементов и проникновение через микротрещины в стенках и дефекты в соединениях. Наиболее заметно появление радионуклидов в окружающей среде при изменении нагрузки реактора, изменении давления в системе охлаждения и особенно при замене отработанных тепловыделяющих элементов на новые.

Максимально возможный выброс радиоактивных элементов в окружающую среду при нормальной эксплуатации АЭС составляет:

Элемент	иод-131	иодий-137	стронций-90
Выброс, Бк*	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-7}$	$4 \cdot 10^{-9}$

что не представляет опасности для окружающей среды. Поскольку полностью исключить попадание радиоактивных изотопов в окружающую среду невозможно, установлены предельно допустимые нормы.

Весьма опасным источником радиоактивного загрязнения являются аварии на предприятиях, вырабатывающих или использующих атомную энергию или радиоактивные материалы. В этих случаях очаг распространения радиоактивного загрязнения, его уровень, состав

* Бк (беккерель) — единица измерения радиоактивности, соответствующая одному акту распада в секунду: $1 \text{ Бк} = 1 \text{ с}^{-1}$.

выброшенных в биосферу радиоактивных изотопов определяются масштабами аварии и используемым ядерным топливом.

Крупнейшая по масштабам и последствиям авария на АЭС произошла в 1986 г. в Чернобыле. В эпицентре аварии уровень загрязнения был настолько высок, что население ряда районов пришлось эвакуировать, а почвы, поверхностные воды, растительный покров оказались радиоактивно зараженными на многие десятилетия.

Постоянным источником загрязнения радионуклидами, хотя и в меньших масштабах, являются рудники, где добываются урановые и ториевые руды. В настоящее время в качестве руды для получения урана и тория используют бурый уголь некоторых месторождений. На 1 кг такого угля приходится: 37 Бк урана-238; 18,5 Бк радия-226; 25 Бк свинца-210; 30 Бк полония-210; 18,5 Бк тория-232; 7,5 Бк тория-228 и 130 Бк калия-40. Весьма опасно использование в качестве топлива бурых углей, содержащих радиоактивные элементы: часть их уносится с отходящими газами на большие расстояния, часть поступает в золоотвалы ТЭС, а оттуда — в атмосферу, почву и воды прилегающих территорий.

1.3. ТРАНСПОРТНОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

В промышленно развитых странах основным источником загрязнения атмосферы является автотранспорт, парк которого непрерывно растет. Если в 1900 г. на планете насчитывалось около 6 тыс. автомобилей, то к началу XXI в. численность мирового парка автомашин достигла 500 млн единиц.

Доля автотранспорта в загрязнении атмосферы продуктами сгорания показана в табл. 9.

Таблица 9. Объемы выбросов продуктов сгорания, млн т/год

Продукты сгорания	Источники продуктов сгорания	
	автомобили	электростанции, промышленность
Оксид углерода	59,7	5,2
Углеводороды и другие органические вещества	10,9	6,4
Оксиды азота	5,5	6,5
Серосодержащие соединения	1,0	22,4
Макрочастицы	1,0	9,8

Выбросы автомобильного транспорта существенно зависят от режима работы двигателя и качества используемого топлива. Так, при движении автомобиля «Москвич-408» со скоростью 70 км/ч выхлопные газы содержат не более 0,2—0,3 % CO, а при скорости выше 100 км/ч

или работе двигателя на холостом ходу содержание СО возрастает до 12 %. Примерный состав выхлопных газов автомобилей представлен в табл. 10.

Таблица 10. Приближенный состав (% по объему) выхлопных газов автомобилей

Компоненты	Содержание компонентов в выхлопах	
	карбюраторный двигатель	дизельный двигатель
N ₂	74—77	76—78
O ₂	0,3—8	2—18
H ₂ O	3,0—5,5	0,5—4,0
CO ₂	5,0—12,0	1,0—10,0
CO	5,0—10,0	0,01—0,5
Оксиды серы	0—0,8	$2 \cdot 10^{-4}$ —0,5
Углеводороды	0,2—3,0	$1 \cdot 10^{-3}$ —0,5
Альдегиды	0—0,2	$(1-9) \cdot 10^{-3}$
Сажа	0—0,4 г/м ³	0,01—1,1 г/м ³
Бензпирен	$(10-20) \cdot 10^{-6}$ г/м ³	до $1 \cdot 10^{-5}$ г/м ³

К токсичным относят следующие компоненты выхлопных газов: оксид углерода (II), оксиды азота, углеводороды. Кроме того, некоторые виды топлива содержат серу, что обуславливает содержание в выхлопных газах диоксида серы.

С начала 30-х годов к подавляющему большинству бензинов добавляют в качестве антидетонатора тетраметил- или тетраэтилсвинец в количестве 80 мг/л. При движении автомобиля от 25 до 75 % этого свинца выбрасывается в атмосферу, осаждается на землю, попадает в поверхностные воды. Свинец аккумулируется в почве и растительности вдоль автострад (в городах — вдоль улиц с оживленным движением), заметное количество соединений свинца содержится в воздухе крупных городов. По данным США и Великобритании, до 90 % всего свинца, содержащегося в атмосфере, следует отнести на счет выхлопных газов. В настоящее время в ряде стран (Япония и др.) использование этилированного бензина запрещено.

По оценке Федеральной администрации шоссейных дорог Министерства транспорта США, на 1 января 1970 г. в мире насчитывалось около 207 млн легковых и грузовых автомобилей и автобусов. Исходя из средних потерь нефтепродуктов на одну автомашину 10—11 л в год, общий выброс нефтепродуктов мировым автомобильным парком равен 2,1—2,2 млн т в год, причем большая часть его попадает в почву и в гидросферу.

1.4. СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ

Минеральные удобрения. Продуктивность современного сельского хозяйства в значительной степени зависит от использования минеральных и органических удобрений. По оценке американских ученых, удельный вес минеральных удобрений в системе мер повышения урожаев достигает 41 %, по данным немецких специалистов — 50 %, а по мнению французских исследователей — даже 50—70 %. Мировое производство туков составляет в наши дни 120 млн т в год.

В нашей стране производство минеральных удобрений в послевоенные годы стало значительно расширяться (табл. 11). О росте применения удобрений и их роли в повышении урожайности сельскохозяйственных культур свидетельствует и зарубежный опыт (табл. 12). Необходимость применения минеральных удобрений одновременно с повышением урожайности вызывает загрязнение почв и поверхностных вод биогенными элементами и балластными веществами. Например, при внесении в почву калийного удобрения KCl вместе с необходимым для растений калием вносится не только бесполезный, но и вредный хлор; при мелиорации солонцовых почв фосфогипсом в почву попадает некоторое количество стронция.

Таблица 11. Поставка минеральных удобрений сельскому хозяйству и внесение их под основные сельскохозяйственные культуры (по В.Д. Паникову и В.Г. Минееву)

Показатели	В среднем за годы	
	1971—1975	1976—1980
Поставка минеральных удобрений:		
всего, тыс. т	14 034	18 064
питательных веществ на 1 га пашни, кг	62,1	80,90
Внесено под сельскохозяйственные культуры, кг/га:		
зерновые	38	51
в том числе под пшеницу	34	39
сахарную свеклу	305	460
хлопчатник	365	409
картофель	221	272
Урожайность сельскохозяйственных культур, кг/га:		
зерновых	14,7	16,0
пшеницы	14,5	16,4
озимой пшеницы	22,5	24,7
хлопчатника	27,3	29,3
сахарной свеклы	217	237
картофеля	113	117

Таблица 12. Применение минеральных удобрений (кг/га пашни и многолетних насаждений) и урожайность важнейших сельскохозяйственных культур (ц/га) в некоторых индустриально развитых странах (по В.Д. Панинскому и В.Г. Минсему, 1987)

Страна	Показатели	Годы				
		1961— 1965	1966— 1970	1971— 1975	1976— 1980	1981— 1982
США	Внесено удобрений	53	76	94	106	107
	Урожай:					
	зерновых	28,1	33,0	35,6	39,7	43,5
Канада	сахарной свеклы	423	394	425	447	446
	Внесено удобрений	12	19	25	38	45
	Урожай:					
Великобритания	зерновых	10	20,6	20,5	22,0	24,3
	сахарной свеклы	314	314	293	360	418
	Внесено удобрений	200	240	254	290	324
ФРГ	Урожай:					
	зерновых	34,4	37,7	38,3	44,7	51,7
	сахарной свеклы	360	368	336	351	386
Франция	Внесено удобрений	315	345	393	430	433
	Урожай:					
	зерновых	30,5	36,8	37,2	42,9	46,5
Болгария	сахарной свеклы	384	443	447	468	514
	Внесено удобрений	142	195	205	290	360
	Урожай:					
Венгрия	зерновых	26,1	35,3	28,1	43,9	47,7
	сахарной свеклы	382	427	431	461	487
	Внесено удобрений	53	140	148	173	221
	Урожай:					
	зерновых	19,2	25,0	32,7	35,5	40,6
	сахарной свеклы	182	210	236	249	257
	Внесено удобрений	56	97	198	278	267
	Урожай:					
	зерновых	20,5	26,0	35,1	42,8	47,0
	сахарной свеклы	246	280	330	336	446

Если балластные соединения хорошо растворимы, они вымываются из почвы и поступают в поверхностные и подземные воды, загрязняя их. Если они малорастворимы, то аккумулируются в почве и при достижении определенной концентрации поступают в растения и далее по пищевым (трофическим) цепям в организм животных и человека. Иногда содержание балластных веществ может достигать токсичных уровней и стать причиной нарушений здоровья человека. Токсичного уровня может достичь и содержание в почве биогенных элементов,

чаще всего азота в форме нитратов, что может стать причиной отравления сельскохозяйственными продуктами.

Основной причиной загрязнения биосферы являются грубые нарушения научно обоснованной технологии транспортировки минеральных удобрений, их хранения и внесения в почву. Чаще всего загрязняющие элементы, содержащиеся в удобрениях, поступают в окружающую среду:

- 1) при транспортировке от завода до поля;
- 2) вследствие смыва удобрений с поверхности полей в реки, озера, моря и вымывания по профилю почвы до грунтовых вод;
- 3) в процессе водной и ветровой эрозии почвы;
- 4) вследствие аккумуляции избыточного количества удобрений в почвенном профиле при передозировке, или неравномерном внесении;
- 5) при бесконтрольном использовании в качестве минеральных удобрений отходов различных отраслей промышленности.

В практике земледелия бесполезно теряется до 30—50 % всех вносимых минеральных удобрений. Из 23 млн т азота удобрений, вносимых в пахотные земли, только около 50 % выносятся с урожаем, остальное утрачивается, уходя в атмосферу вследствие процессов денитрификации (7—8 млн т) или смывается и поступает в поверхностные и подземные природные воды (до 2 млн т). Выделение оксидов азота в атмосферу влечет за собой не только экономические потери, но и грозит нарушением озонового экрана планеты.

В наши дни возникла угроза локального и регионального повышения концентрации соединений азота до уровня, токсичного для человека. Данные по балансу азота, полученные с помощью изотопа ^{15}N , свидетельствуют о том, что в полевых условиях растениями усваивается лишь около 40 %, в отдельных случаях — 60—70 % действующего вещества азотных удобрений; 18—33 % азота иммобилизуется в почве, а 10—30 % его улетучивается в виде различных газообразных соединений. Потери азота зависят от дозы вносимых удобрений и соотношения содержания азота и других питательных элементов, сроков и способов внесения, формы азотных удобрений и особенностей технологии их применения, а также от почвенно-климатических условий местности.

Сельское хозяйство является основным источником поступления в биосферу соединений фосфора. Ассортимент фосфатов постоянно изменяется в зависимости от требований сельского хозяйства. В общем объеме выпуска фосфорных удобрений постоянно возрастает доля концентрированных и комплексных форм.

От других биогенных элементов фосфор отличается практическим отсутствием газообразных соединений и тем, что большинство фосфатов плохо растворимы. Тем не менее большое количество соединений фосфора ежегодно поступает в природные воды вследствие смыва фосфорных удобрений с полей под воздействием орошения и эрозийных процессов; в результате возрастания производства различных

фосфорсодержащих препаратов (ядохимикатов, детергентов и т. п.), используемых в сельском хозяйстве, быту, промышленности; вследствие вовлечения в биогеохимический круговорот фосфора, входящего в состав горных пород, — фосфоритов и апатитов.

По мнению В.А. Ковды (1985), до 14—17 млн т фосфора ежегодно поступало с континентов планеты в Мировой океан с тенденцией к возрастанию. Постоянная миграция вызывает постоянное увеличение содержания фосфора в водоемах суши (эвтрофикация). Подсчитано, что только за счет поверхностного смыва с каждого гектара пашни ежегодно уносится до 10 кг фосфора. Наряду с удобрениями источником фосфорного загрязнения почвы и воды являются фосфорсодержащие пестициды.

Кроме азотных и фосфорных в современном земледелии используется широкий ассортимент калийных удобрений, поставки которых достигают 12 млн т в год. Калий играет важную и многообразную роль в жизнедеятельности растений, однако большинство калийных удобрений содержит балластные вещества, не только загрязняющие почву, но и в определенных количествах вредные для растений. Так, сильвинит $m\text{KCl} + n\text{NaCl}$, каинит $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, карналлит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ содержат хлор и натрий в больших количествах, токсичных для растений, причем доля натрия и хлора составляет 75—80 и 50 % соответственно. С фосфорными удобрениями в почву поступает также фтор.

Органические удобрения. Наряду с минеральными удобрениями в сельском хозяйстве широко используются органические, способствующие не только формированию высоких урожаев возделываемых культур, но и сохранению и повышению почвенного плодородия. Анализ структуры органических удобрений в нашей стране показывает, что основное место в ней принадлежит отходам животноводства. Для содержания животных нередко строятся крупные комплексы по откорму свиней, крупного рогатого скота, птицы. Скопление большого числа животных и птицы на сравнительно малых площадях, в свою очередь, приводит к производству больших масс навоза и птичьего помета, смешанных с подстилочными материалами или разбавленных водой, используемой для смыва и удаления экскрементов.

Количество экскрементов, их химический состав, уровень разбавления зависят от вида, породы, числа животных, режима их кормления, технического состояния оборудования. В среднем из комплекса по выращиванию коров на 3 тыс. голов ежегодно удаляется 210—215 м³ смеси экскрементов и сточной воды, из комплекса по откорму крупного рогатого скота на 10 тыс. голов — 450—670 м³, а суточный выход экскрементов и сточных вод из комплекса по откорму свиней производительностью 150 тыс. голов достигает 2000—4000 м³. С учетом потерь сточных вод в трубах и накопителях эти величины можно считать на 20—25 % выше (К. Рэуце, С. Кырстя, 1986).

Благодаря высокому содержанию сравнительно легкоразлагаемого органического вещества, сбалансированному содержанию важнейших биогенных элементов (N, P, K) и необходимых растениям микроэлементов навоз и птичий помет издавна считаются ценными удобрениями. Во многих странах с высококультурным земледелием рациональное использование отходов животноводства позволяет существенно снизить производство и применение минеральных удобрений. Так, например, в Англии отходы животноводства обеспечивают всю пахотную площадь страны азотом из расчета 75 кг/га, фосфором (P_2O_5) — 25 кг/га, калием (K_2O) — 75 кг/га, что позволяет производить меньше минеральных удобрений, одновременно решается проблема утилизации отходов животноводства и защиты окружающей среды от загрязнения экскрементами животных и птиц.

Однако при неграмотном использовании в качестве удобрений отходов животноводства и птицеводства происходит загрязнение почвы и сельскохозяйственных растений патогенными микроорганизмами и семенами сорных трав, перенасыщение питательными веществами пахотного слоя удобряемых угодий. С поверхностными стоками биогенные элементы и патогены поступают в водоемы, стимулируя развитие синезеленых водорослей, снижая содержание кислорода в воде, вызывая замор рыбы.

Избыточное внесение экскрементов животных в почву ведет к увеличению содержания в ней подвижного цинка и железа, иногда меди и магния, к повышению содержания нитратов. В Румынии после девяти лет орошения сточными водами свиноводческого комплекса в пахотном горизонте содержание нитратов достигало 250 мг/кг почвы и 100 мг/кг на глубине 1 м, что существенно превышает предельно допустимую концентрацию.

Применение больших количеств навоза на пастбищах также приводит к появлению избыточного содержания нитрат-иона NO_3^- в почвах и кормовых культурах, вызывая нарушения обмена веществ у животных. Аналогичное действие вызывает силос с повышенным содержанием нитратов. Продукция животноводства также может содержать нитраты выше допустимых норм, если животных кормили подобными кормами.

Загрязнение биосферы при использовании отходов животноводства в земледелии происходит из-за недостатков технологии их переработки и внесения в почву.

К таким недостаткам можно отнести (К. Рэуце, С. Кырстя, 1986):

1) недостаток оборудования для использования в орошении животноводческих стоков и жидкой фракции бесподстилочного навоза, отсутствие трубопроводного транспорта, полевых навозохранилищ;

2) недостаточное использование подстилочных материалов (соломы и торфа), несовершенство систем навозоудаления, что в 1,5—2,0 раза снижает выход органических удобрений и вызывает ежегодные потери десятков миллионов тонн жидких органических компонентов навоза;

3) недостаточная оснащенность большинства хозяйств техникой для компостирования, навозохранилищами и площадками для компостирования, что снижает количество и качество компостов на базе навоза;

4) широкое использование свежего, неперепревшего навоза, повышающее засоренность посевов и опасность загрязнения почв патогенами и гельминтами;

5) отсутствие современной техники для внесения органических удобрений, недостаточное использование навозоразбрасывателей и, как следствие, неравномерное внесение навоза и компостов;

6) при проектировании животноводческих комплексов нарушение соотношения численности животных и удобряемой площади (2—3 условные головы крупного рогатого скота на 1 га), что ведет к избыточному внесению навоза в пахотные почвы и, как следствие, к загрязнению окружающей среды.

Пестициды. В современной земледелии широко используют различные виды пестицидов (от лат. *pestis* — зараза, *caedo* — убивать). *Пестициды* — вещества, используемые при возделывании, уборке и хранении продукции растениеводства для борьбы с вредителями, сорняками, фитопатогенами и другими растительными, животными и микробиологическими формами, вредными для растений. К пестицидам относят также регуляторы роста растений — дефолианты, десикаторы и т. п. В зависимости от характера использования пестициды подразделяют на следующие группы (М.Ф. Овчинникова, 1988):

- *гербициды* — для борьбы с сорными растениями;
- *альгициды* — для уничтожения водорослей и другой сорной растительности;
- *арборициды* — для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности;
- *фунгициды* — для борьбы с грибковыми заболеваниями растений;
- *бактерициды* — для борьбы с бактериями и бактериальными болезнями;
- *инсектициды* — для борьбы с вредными насекомыми;
- *акарициды* — для борьбы с клещами;
- *зооциды* — для борьбы с грызунами;
- *лимациды* — для борьбы с моллюсками;
- *нематоциды* — для борьбы с круглыми червями;
- *афидициды* — для борьбы с тлей.

В последнее время для борьбы с сельскохозяйственными вредителями (плодожорка, листовертка и др.) используют деромоны (биологически активные вещества, выделяемые экзокринными железами насекомых в окружающую среду и влияющие на поведение особей того же вида).

Высокая экономическая эффективность пестицидов способствует их активному применению и расширению ассортимента используемых ядохимикатов. Мировое производство пестицидов на 1982 г. превысило 2 млн т в год, а ассортимент пестицидных препаратов насчитывает более 100 тыс. наименований на основе более чем 700 химических веществ, принадлежащих к различным классам органических и неорганических соединений.

Пестициды, распыленные в воздухе при использовании самолетов, переносятся на огромные расстояния и с осадками выпадают не только на поверхность земли, но и на водную поверхность, нанося огромный вред всему живому. Кроме того, в ряде случаев биоциды вносятся непосредственно в водную среду для уничтожения обитающих там вредных насекомых, промысловых видов рыб, некоторых водных растений. Даже тщательная дозировка и контроль при массовом применении пестицидов (например, при истреблении комаров) оказываются недостаточными: гибнут птицы и мелкие животные, планктон и бентос. Поэтому Мировой океан можно считать аккумулятором особо стойких пестицидов. Так, для наиболее хорошо изученного из них — ДДТ (4,4'-дихлордифенилтрихлорметилметан) — установлено, что в гидросферу поступило более 25 % общего количества использованного препарата. Следовательно, использование долгоживущих пестицидов должно быть ограничено или запрещено. Например, применение ДДТ уже запрещено во всем мире, в СССР — с 1970 г.

1.5. КОММУНАЛЬНОЕ ХОЗЯЙСТВО ГОРОДОВ

Немногим более столетия тому назад только 5 % населения земного шара жило в городах и всего 2 % — в городах с населением более 100 тыс. жителей. Сегодня в городах живет почти треть населения планеты, а в наиболее промышленно развитых странах мира — США, Великобритании, Германии, Нидерландах — городское население составляет 75—80 % от всего населения страны. В наши дни городское население растет вдвое быстрее, чем население Земли в целом. В нашей стране городское население также постоянно увеличивается и приближается к 70—75 % от общей численности.

В городах активно протекают антропогенные процессы: промышленная и хозяйственная деятельность, строительство, движение транс-

порта — все это постоянно действующие факторы, вызывающие глубокие изменения как в окружающей среде, так и в самой структуре городского ландшафта. Города, особенно крупные, загрязняют атмосферу, изменяют микроклимат, состав подземных и поверхностных вод, понижают прочность пород геологического фундамента города. Климат большого города существенно отличается от климата окружающей местности. Индустриальная деятельность и бытовое отопление значительно повышают приходную часть теплового баланса; повышение температуры приводит к увеличению продолжительности безморозного периода, к сокращению периода со снежным покровом по сравнению с загородными территориями. В атмосфере большого города всегда повышенное содержание ядер конденсации, что увеличивает число дней с туманами и количество осадков. Скорость ветра в городе в 1,5—2,0 раза ниже, чем в пригородах, и в то же время часто возникают «коридорные ветры», не связанные с направлением воздушного потока.

Современные города выбрасывают в атмосферу и водную среду около 1000 химических соединений. Загрязненная атмосфера городов поглощает около 20 % солнечного света, а при низком стоянии солнца — более 50 %. Наиболее сильно задерживается ультрафиолетовое излучение.

Продолжительность жизни деревьев в городах значительно короче, чем в лесу. Это объясняется как неблагоприятным составом воздуха, содержащего диоксид серы, хлор, углеводороды, так и характером городских почв — маломощных, зачастую подстилаемых щебнем, дробленным асфальтом, городским мусором, а также уничтожением опавшей листвы, что нарушает круговорот элементов питания.

Загрязнение воздушного бассейна городов. В загрязнении атмосферы городов принимают участие многие источники, однако основная роль принадлежит энергетике, металлургической, химической и нефтеперерабатывающей промышленности и автотранспорту. О составе и характере этих выбросов уже было сказано.

Практически в каждом городе в большом или меньшем масштабе производят строительные материалы, а эта отрасль промышленности отличается большим разнообразием атмосферных выбросов. Например, при производстве 1 т извести выделяется 200 кг пыли, а при получении 1 т строительного гипса — 140 кг пыли. Всего предприятия по производству стройматериалов в нашей стране выбрасывают ежегодно более 38 млн т пыли, 60 % которых составляет цементная пыль. Очистные аппараты улавливают не более 90 %. Отходящие газы производства строительных материалов содержат оксиды углерода, серы, азота, углеводороды.

Еще недавно считались экологически безвредными предприятия легкой промышленности. Однако сегодня получение и использование вязких тканей, полимеров и пластмасс, искусственной кожи, внедрение клеевых способов крепления деталей по количеству вредных

выбросов сблизило предприятия этой отрасли с химической промышленностью. Атмосферные выбросы текстильной промышленности содержат оксид углерода, сульфиды, нитрозамины, сажу, серную и борную кислоты, смолы, а обувные фабрики интенсивно выделяют кожаную пыль, аммиак, ацетон, этилацетат, сероводород и другие токсичные соединения.

В загрязнении воздуха городов одно из ведущих мест занимает автотранспорт. Во многих городах на выхлопные газы автомобилей приходится 30 %, а в некоторых — 50 % загрязнений воздуха. В Москве за счет автотранспорта в атмосферу поступает около 96 % оксида углерода, 33 % диоксида азота, 64 % углеводородов.

Газы автотранспорта остаются в приземном слое атмосферы, что затрудняет их рассеивание. Узкие улицы и высокие здания также способствуют задерживанию токсических соединений выхлопных газов в зоне дыхания пешеходов. В состав выхлопных газов автотранспорта входит более 200 компонентов, тогда как нормируются из них лишь немногие (дымность, оксиды углерода и азота, углеводороды).

Особенно опасным компонентом отработанных газов автомобилей являются полициклические углеводороды, в том числе канцерогенный бензпирен. По усредненным показателям, содержание в воздухе этого токсичного соединения близ транспортных магистралей крупных городов иногда в 10—12 раз превышает нормы. Бензпирен поступает в воздух и вследствие истирания автомобильных шин, поскольку присутствует в саже, входящей в состав резины, и из дорожных покрытий.

Отработанные газы автотранспорта содержат ряд продуктов полного и неполного сгорания топлива, которые могут вступать в фотохимические реакции с оксидами азота, образуя смог — сложное сочетание пылевых частиц, капель тумана, токсичных газов. Возникая при определенных погодных условиях над крупными промышленными городами, смог вызывает удушье, приступы бронхиальной астмы, аллергические реакции, раздражение глаз. От него страдают растения, покрытия зданий, скульптуры. Печально знаменитый смог 1952 г. в Лондоне за несколько дней унес более 4 тыс. жизней.

Загрязнение природных вод коммунальными стоками. Значительное количество загрязнений сбрасывается в поверхностные и подземные воды с коммунально-бытовыми стоками городов.

Бытовые стоки имеют сравнительно постоянный качественный состав. Их объем зависит от степени благоустроенности города или поселка и, как правило, имеет два суточных максимума — утренний и вечерний и глубокий ночной минимум.

Урбанизация резко повысила объем коммунально-бытовых стоков, однако далеко не все большие города очищают свои сточные воды. Между тем водопотребление коммунального хозяйства неуклонно растет.

В Москве на жилищно-коммунальный сектор приходится около 75 % водопотребления, в том числе 55 % расходуется на водоснабжение жилых домов и 18 % — на обеспечение работы коммунально-бытовых предприятий. Удельное водопотребление в городе достигло в 80-е годы 379 л/сут на одного жителя, тогда как по расчетам специалистов даже при высоком уровне жилищного комфорта для одного человека требуется не более 250 л/сут. Таким образом, нерациональный расход воды в Москве составляет 1,35 млн м³/сут, или 23 % от среднесуточной подачи воды. Основной причиной таких огромных потерь является неудовлетворительное состояние водопроводных сетей, их небрежная эксплуатация и неоправданно низкие тарифы на использование воды. Поэтому возрастающий дефицит водных ресурсов с особой остротой проявляется именно в крупных городах и их окружении. Одновременно возникает необходимость очистки и утилизации огромных объемов сточных вод, так как приблизительно 90 % воды, потребляемой в городах, сбрасывается в загрязненном виде в реки и водоемы. Объем сточных вод в мире достигает в наши дни 450 км³/год; очищают же не более 50 % и большую часть этого объема дают города.

В настоящее время средняя концентрация загрязняющих веществ в сточных водах коммунально-бытового сектора составляет приблизительно 1 кг/м³, причем около 50 % загрязняющих веществ находится в растворенном состоянии.

Весьма опасная разновидность загрязнений, свойственных стокам городов, — *детергенты*, или синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые являются сильными токсикантами, устойчивыми к процессам биологического разложения. Они широко используются в быту и многих отраслях промышленности как моющие вещества, эмульгаторы, вспениватели. В экономически развитых странах концентрация ПАВ в сточных водах достигает 5—15 мг/л. Воды плохо подвергаются очистке от детергентов и в водоемы сбрасывается до 50—60 % их первоначального количества. Практически концентрация этих веществ в городских стоках составляет в среднем 4—6 мг/л, а в речных водах — 0,3—1,0 и даже 1,5 мг/л, хотя предельно допустимая концентрация ПАВ в природных водах не должна превышать 0,3 мг/л.

Кроме коммунально-бытовых стоков в городскую канализацию поступают и сточные воды промышленных предприятий, энергетики, транспорта. Для этих видов стока характерна относительная равномерность поступления, а их ингредиенты определяются промышленными предприятиями города.

И наконец, в городскую канализацию поступает поверхностный сток, т. е. дождевые или снеговые воды с территории жилого сектора и промышленных предприятий, содержащие как загрязнения общего типа, так и специфические, зависящие от технологии производства.

Твердые бытовые отходы. К твердым бытовым отходам (ТБО)

относят смесь веществ и материалов, образующихся в результате жизнедеятельности населения, которые необходимо утилизировать или уничтожать как бесполезные, нежелательные или опасные.

По составу ТБО неоднородны и включают макулатуру (20—40 % по массе), черные и цветные металлы (2—5 % и более), пищевые отходы (20—40 %), пластмассу (1—5 %), стекло (4—6 %), текстиль (4—6 %) и др. В табл. 13 показано количество ТБО (мусора), образующееся в некоторых странах мира в среднем на душу населения (по различным источникам на начало 80-х годов).

Таблица 13. Количество твердых бытовых отходов (на душу населения), в некоторых странах мира

Страна	Количество ТБО, кг/год	Страна	Количество ТБО, кг/год
США	520—600	Швеция	210
Канада	380	Норвегия	200
Франция (Париж)	300—360	Испания	200
Финляндия	310	Польша	180—240
Великобритания	240—420	Нидерланды	165—190
Дания	210—310	Швейцария	150—320
ФРГ	210—300	Россия (Москва)	307—320

Среднее количество мусора на одного городского жителя СССР в 1978 г. оценивалось в 1,07 м³, в крупных городах — 1,3 м³ с ежегодным ростом на 3 %. В середине 80-х годов из населенных пунктов нашей страны ежегодно вывозили 213 млн. м³ твердых бытовых отходов. Состав ТБО для всех стран и городов мира не имеет принципиальных различий и вопросы их переработки и уничтожения во многом сходны.

Городские свалки вокруг городов не только занимают обширные территории (для захоронения 1 т ТБО требуется 3 м²), но и представляют опасность для здоровья людей и являются потенциальным источником загрязнения подземных вод и распространения неприятных запахов. Они пожароопасны и способствуют распространению инфекций. Как правило, спустя год после начала складирования отходов на свалке начинается интенсивное выделение биогаза, состоящего на 54 % из метана и на 46 % — из диоксида углерода. В процессе разложения 1 т отходов выделяется 11,4 тыс. м³ такого газа, неконтролируемые выбросы которого создают опасность взрыва или воспламенения метана, содержащегося в биогазе.

Дополнительным источником ТБО являются городские очистные сооружения, в которых накапливается в больших количествах осадок (или ил), состоящий на 70—80 % из органических веществ. Он имеет неприятный запах и содержит патогенную микрофлору. Обезврежива-

В Москве на жилищно-коммунальный сектор приходится около 75 % водопотребления, в том числе 55 % расходуется на водоснабжение жилых домов и 18 % — на обеспечение работы коммунально-бытовых предприятий. Удельное водопотребление в городе достигло в 80-е годы 379 л/сут на одного жителя, тогда как по расчетам специалистов даже при высоком уровне жилищного комфорта для одного человека требуется не более 250 л/сут. Таким образом, нерациональный расход воды в Москве составляет 1,35 млн м³/сут, или 23 % от среднесуточной подачи воды. Основной причиной таких огромных потерь является неудовлетворительное состояние водопроводных сетей, их небрежная эксплуатация и неоправданно низкие тарифы на использование воды. Поэтому возрастающий дефицит водных ресурсов с особой остротой проявляется именно в крупных городах и их окружении. Одновременно возникает необходимость очистки и утилизации огромных объемов сточных вод, так как приблизительно 90 % воды, потребляемой в городах, сбрасывается в загрязненном виде в реки и водоемы. Объем сточных вод в мире достигает в наши дни 450 км³/год; очищают же не более 50 % и большую часть этого объема дают города.

В настоящее время средняя концентрация загрязняющих веществ в сточных водах коммунально-бытового сектора составляет приблизительно 1 кг/м³, причем около 50 % загрязняющих веществ находится в растворенном состоянии.

Весьма опасная разновидность загрязнений, свойственных стокам городов, — *детергенты*, или синтетические поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые являются сильными токсикантами, устойчивыми к процессам биологического разложения. Они широко используются в быту и многих отраслях промышленности как моющие вещества, эмульгаторы, вспениватели. В экономически развитых странах концентрация ПАВ в сточных водах достигает 5—15 мг/л. Воды плохо подвергаются очистке от детергентов и в водоемы сбрасывается до 50—60 % их первоначального количества. Практически концентрация этих веществ в городских стоках составляет в среднем 4—6 мг/л, а в речных водах — 0,3—1,0 и даже 1,5 мг/л, хотя предельно допустимая концентрация ПАВ в природных водах не должна превышать 0,3 мг/л.

Кроме коммунально-бытовых стоков в городскую канализацию поступают и сточные воды промышленных предприятий, энергетики, транспорта. Для этих видов стока характерна относительная равномерность поступления, а их ингредиенты определяются промышленными предприятиями города.

И наконец, в городскую канализацию поступает поверхностный сток, т. е. дождевые или снеговые воды с территории жилого сектора и промышленных предприятий, содержащие как загрязнения общего типа, так и специфические, зависящие от технологии производства.

Твердые бытовые отходы. К твердым бытовым отходам (ТБО)

относят смесь веществ и материалов, образующихся в результате жизнедеятельности населения, которые необходимо утилизировать или уничтожать как бесполезные, нежелательные или опасные.

По составу ТБО неоднородны и включают макулатуру (20—40 % по массе), черные и цветные металлы (2—5 % и более), пищевые отходы (20—40 %), пластмассу (1—5 %), стекло (4—6 %), текстиль (4—6 %) и др. В табл. 13 показано количество ТБО (мусора), образующееся в некоторых странах мира в среднем на душу населения (по различным источникам на начало 80-х годов).

Таблица 13. Количество твердых бытовых отходов (на душу населения), в некоторых странах мира

Страна	Количество ТБО, кг/год	Страна	Количество ТБО, кг/год
США	520—600	Швеция	210
Канада	380	Норвегия	200
Франция (Париж)	300—360	Испания	200
Финляндия	310	Польша	180—240
Великобритания	240—420	Нидерланды	165—190
Дания	210—310	Швейцария	150—320
ФРГ	210—300	Россия (Москва)	307—320

Среднее количество мусора на одного городского жителя СССР в 1978 г. оценивалось в 1,07 м³, в крупных городах — 1,3 м³ с ежегодным ростом на 3 %. В середине 80-х годов из населенных пунктов нашей страны ежегодно вывозили 213 млн. м³ твердых бытовых отходов. Состав ТБО для всех стран и городов мира не имеет принципиальных различий и вопросы их переработки и уничтожения во многом сходны.

Городские свалки вокруг городов не только занимают обширные территории (для захоронения 1 т ТБО требуется 3 м²), но и представляют опасность для здоровья людей и являются потенциальным источником загрязнения подземных вод и распространения неприятных запахов. Они пожароопасны и способствуют распространению инфекций. Как правило, спустя год после начала складирования отходов на свалке начинается интенсивное выделение биогаза, состоящего на 54 % из метана и на 46 % — из диоксида углерода. В процессе разложения 1 т отходов выделяется 11,4 тыс. м³ такого газа, неконтролируемые выбросы которого создают опасность взрыва или воспламенения метана, содержащегося в биогазе.

Дополнительным источником ТБО являются городские очистные сооружения, в которых накапливается в больших количествах осадок (или ил), состоящий на 70—80 % из органических веществ. Он имеет неприятный запах и содержит патогенную микрофлору. Обезврежива-

ние осадка является обязательным условием очистки сточных вод, однако в ряде случаев в осадке могут остаться трудноудаляемые примеси (например, тяжелые металлы).

1.6. ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОСФЕРЕ

Под совместным воздействием природных энергетических факторов — солнечной радиации, гравитационных и тектонических сил, химической и биогенной энергии — биосфера Земли сформировалась приблизительно за 2,5 млрд лет. С возникновением социально организованного человеческого общества к природным энергетическим факторам добавился еще один — энергия мирового производства, который развивается неизмеримо быстрее и в последние годы имеет тенденцию к удвоению мощностей через каждые 14—15 лет. От организации этого производства в ближайшие десятилетия зависит, сохранится или необратимо нарушится подвижное равновесие в окружающей среде, сложившееся за миллиарды лет ее саморазвития. Наиболее реальной опасностью для жизни на Земле является нарушение химического равновесия в биосфере из-за высоких норм потери сырья при добыче и транспортировке, несовершенства технологических процессов и рассеяния в окружающей среде всех видов осадков, стоков и выбросов.

Локальные загрязнения биосферы. Загрязнение окружающей среды происходит весьма неравномерно. Основные очаги антропогенного воздействия на природу расположены в регионах с развитой промышленностью, максимальной концентрацией населения и интенсивным сельскохозяйственным производством. Такие загрязнения, обычно наблюдающиеся вокруг какого-либо промышленного предприятия, крупного рудника, населенного пункта, называются *локальными*. Их химизм определяется, с одной стороны, отраслевой принадлежностью источника загрязнения, с другой — рельефом, климатическими особенностями и другими природными условиями места загрязнения. Так, почва вокруг рудников полиметаллических руд и комбинатов по выплавке цветных металлов всегда содержит повышенное количество тяжелых металлов — меди, цинка, свинца, кадмия. Такое же локальное загрязнение почвы свинцом наблюдается вдоль автострад с напряженным движением.

В районах с открытой добычей полезных ископаемых всегда наблюдается локальное загрязнение атмосферы и почвенного покрова пылью, а на территориях, прилегающих к нефтепромыслам и нефтеперерабатывающим заводам, — нефтяными углеводородами.

В местах разрешенного сброса коммунально-бытовых и производственных сточных вод поверхностные воды всегда отличаются повышенным уровнем загрязнения. Сброс стоков регламентируется «Правилами охраны поверхностных вод» от загрязнения сточными

водами с учетом «...степени возможного смешения и разбавления сточных вод водой водоема на пути от места выпуска сточных вод до створа ближайшего пункта питьевого, культурно-бытового или рыбохозяйственного водопользования». Практически это означает, что река или водоем могут быть чистыми не на всем протяжении, а лишь на отдельных участках, главным образом в местах водозабора. Кроме того, эти правила часто нарушают, и реки загрязняются подчас на десятки километров, т. е. локальное загрязнение поверхностных вод переходит в региональное. Это происходит на многих крупных реках нашей страны, протекающих в густонаселенных местностях.

Так, Волга загрязнена стоками крупных промышленных городов Среднего и Нижнего Поволжья почти на всем своем протяжении. В водах Дона во второй половине лета наблюдается интенсивное «цветение» вследствие сбросов коллекторных вод оросительных систем, загрязненных биогенными элементами смытых с полей удобрений.

Примером локального загрязнения атмосферы является смог — опасное во многих отношениях облако загрязнений различного типа, характерное для некоторых городов, где сочетание загрязнения воздуха транспортными и промышленными газами, атмосферные явления и солнечное излучение создают возможности для его образования. Различают *смог влажный* («лондонского типа»), представляющий собой сочетание пылевых частиц и капель тумана, и *смог сухой*, или фотохимический («лосанджелесского типа»), возникающий в результате воздействия ультрафиолетовой составляющей солнечного излучения на загрязняющие вещества, находящиеся в атмосфере. Компонентами сухого смога являются озон O_3 , оксид углерода CO , оксиды азота NO_x , различные радикалы и другие токсичные компоненты.

При нормальных условиях температура воздуха понижается с высотой. Теплый воздух, поднимаясь вверх, рассеивает загрязняющие примеси, выбрасываемые у поверхности земли. Однако иногда в долинах, котловинах и других отрицательных формах рельефа наблюдается явление атмосферной температурной и газовой *инверсии* — смещение охлажденных слоев воздуха вниз и их скопление под слоями теплого воздуха. В этом случае изменение температуры атмосферы обратно нормальному и все загрязняющие примеси накапливаются в инверсионном слое, «накрывая» город, пока не изменятся метеорологические условия. При возникновении сильного ветра начинается смещение холодного воздуха и смог рассеивается.

Различают локальное загрязнение *техническое*, или *эксплуатационное*, вызываемое нормальной работой промышленного оборудования или использованием продуктов промышленного производства, и *аварийное*, вызванное резким и неожиданным нарушением работы предприятия, связанным с выбросом в атмосферу, сбросом в водную среду, разливом по почве большого количества вредных для биосферы и населения веществ. Техническое загрязнение, как правило, остается

локальным, тогда как аварийное нередко переходит в региональное, а в исключительных — катастрофических случаях — в глобальное. Примером катастрофического загрязнения окружающей среды может служить авария на Чернобыльской АЭС.

Региональное загрязнение биосферы. Региональным загрязнением окружающей среды называют загрязнение, обнаруживаемое в пределах значительных территорий, но не охватывающее всю планету. Причиной регионального загрязнения окружающей среды может стать эксплуатационное поступление загрязняющих веществ в биосферу, если оно достаточно длительно, а выбросы поступают в подвижные компоненты биосферы — в атмосферу и природные воды. Переход локальных загрязнений в региональные может быть связан с расширением территорий городов, которые постепенно превращаются в гигантские мегаполисы с многомиллионным населением. Так, в США на Атлантическом побережье страны сформировался огромный урбанизированный район площадью около 150 тыс. км² с населением 40 млн человек (слившиеся агломерации Бостона, Нью-Йорка, Филадельфии, Балтимора и Вашингтона). На тихоокеанском побережье Японии сложился один из крупнейших мегаполисов за счет слияния Иокогамы, Киото, Нагои, Осаки и Кобе, в котором проживает 60 млн человек — половина населения страны. Многомиллионные агломерации сформировались в ФРГ (Рурская область), Великобритании (Большой Лондон) и других экономически развитых странах.

Атмосферные выбросы большого города (оксиды углерода, серы, азота, углеводороды, пыль) переносятся на большие территории, создавая экологическую напряженность регионального масштаба, сбросы больших объемов сточных вод приводят к загрязнению речных бассейнов, массовое использование удобрений на прилегающих к мегаполису территориях — к загрязнению почвенного покрова и водной среды избытком биогенных элементов.

Региональные загрязнения вызываются также массовой добычей полезных ископаемых или массовым использованием веществ, опасных для природной среды. Так, высокий уровень загрязнения природных вод нефтью и нефтепродуктами наблюдается на обширных акваториях Мексиканского и Персидского заливов, северного побережья Аляски и Канады, в Карибском и Аравийском морях и других частях Мирового океана, где естественные выходы нефти расположены на побережье и континентальном шельфе. Здесь воды загрязняются отходами при нефтедобыче, вследствие потерь при загрузке-выгрузке и при «залповых» выбросах, нередко случающихся на нефтепромыслах. Площади нефтяных пятен достигают нескольких тысяч квадратных километров.

В районах массового применения химических средств защиты растений происходит региональное загрязнение ими почвенного покрова (Узбекистан, Молдова и др.). Как уже упоминалось, страшным

примером регионального загрязнения биосферы радионуклидами стала авария на Чернобыльской АЭС. Степень радиоактивного загрязнения почвенного покрова, максимальная вблизи эпицентра аварии, сильно изменялась в зависимости от атмосферной циркуляции. Уровень локального загрязнения был настолько высок, что со всей окружающей территории было эвакуировано население, и она на десятки лет превратилась в запретную зону. Радиоактивные выпадения произошли не только в обширном регионе нескольких областей Украины, Беларуси, но и над странами практически всей Европы и вызвали интенсивное загрязнение почв (табл. 14).

Таблица 14. Радиоактивные выпадения в странах (по Б.Г. Розанову) Западной Европы и Северной Америки после Чернобыльской аварии

Страна	Максимальные выпадения, кБк/м ²		Отношение максимальных выпадений к средним	
	общий Cs	¹³⁷ I	общий Cs	¹³⁷ I
Швеция	190	950	23	22
Норвегия	> 100	—	> 9	—
Италия	100	~500	15	16
ФРГ	65	160	11	10
Австрия	~60	700	~2,6	5,8
Швейцария	41	180	5,1	4,9
Финляндия	~30	190	~3,3	3,7
Греция	28	60	5,3	2,6
Ирландия	22	16	4,4	2,3
Великобритания	20	40	14	8
Нидерланды	~9	26	3,3	1,2
Франция	7,6	—	4	—
Люксембург	7,3	40	1,8	~2,1
Дания	4,6	4,2	2,7	2,5
Бельгия	3,0	10	2,3	2,6
Турция	0,9	8	11	9,1
Исландия	0,1	Следы	—	—
Испания	0,04	0,09	10	9
Португалия	0,01	0,01	4	2,6
Канада	0,07	0,24	1,5	2,4
США	Следы	> 1,9	—	> 1,3

Глобальные загрязнения биосферы. Глобальными называют загрязнения, которые обнаруживают практически в любой точке планеты. Как правило, глобальные загрязнения переносятся атмосферными потоками, поскольку атмосфера является наиболее открытым компонентом природной среды, связанным процессами энерго- и массообмена с биосферой, гидросферой и космосом.

Основными ингредиентами загрязнения атмосферы являются оксиды углерода, серы и азота, углеводороды и взвешенные частицы. Накоплены статистические данные, позволяющие оценить вклад материков и отдельных групп стран в глобальное загрязнение атмосферы этими соединениями (табл. 15). Сводные данные о количестве наиболее распространенных выбросов свидетельствуют о том, что их подавляющая часть приходится на промышленно развитые страны Северной Америки и Европы и в меньшей степени Азии.

Таблица 15. Количественная оценка выбросов в атмосферу загрязняющих веществ млн т/год

Регион	SO ₂	CO	NO _x	Углеводороды	Взвешенные частицы
Северная Америка	18,111	77,268	11,284	9,042	5,951
Латинская Америка	1,785	9,044	1,196	1,063	1,207
Европа	21,613	21,356	7,700	2,637	6,678
Азия	7,521	8,506	3,281	1,289	4,309
Африка	1,578	2,470	0,745	0,328	0,410
Австралия и Океания	2,121	2,425	0,696	0,296	0,349

Газовые компоненты глобальных загрязнений рассмотрены в следующей главе. Здесь необходимо отметить особую роль запыления атмосферы. Выбросы взвешенных частиц с середины 50-х годов XX столетия возросли настолько, что вопреки теории «парникового эффекта» средняя температура на нашей планете несколько понизилась, так как резкое увеличение запыленности атмосферы привело к уменьшению поглощения солнечной радиации поверхностью земли. Количество выбрасываемой в атмосферу пыли, образующейся вследствие сжигания топлива и различных технологических процессов, составляет до 10 % (по другим данным — до 20 %) от общего количества поступающих в атмосферу твердых частиц, причем большая часть атмосферных аэрозолей остается в тропосфере и 80 % из них — на высоте не более 1 км. Время их пребывания в атмосфере зависит от размеров частиц и обычно ограничивается тремя днями на высоте не более 1 км и тридцатью днями в верхних слоях атмосферы.

Основная доля мирового выброса взвешенных частиц — около 94 % — приходится на северное полушарие, максимальное их количество выбрасывается в атмосферу промышленностью развитых стран. Основная опасность глобального загрязнения атмосферы пылью заключается в том, что возрастает запыленность приземного слоя, достигающая в урбанизированных районах 40—400 мкг/м³.

К глобальным загрязнениям биосферы следует отнести и радиоактивные выпадения. Их отличительным свойством является характер распределения по географической широте: максимальные радиоактив-

ные выпадения отмечены около 40° северной широты. К северу и экватору радиоактивное загрязнение постепенно снижается.

Контрольные вопросы

1. Как боролись с загрязнением почв и биосферы в древние времена; в царской России?
2. Назовите современные проблемы загрязнения среды и его виды?
3. Что такое «экология»?
4. Перечислите решения Стокгольмской и других международных конференций по охране среды?
5. Укажите источники, виды и масштабы выбросов загрязняющих веществ?
6. Каковы размеры выбросов промышленных предприятий и транспорта?
7. Назовите отходы химической промышленности, добычи и транспортировки нефти?
8. Что называется сельскохозяйственным загрязнением?
9. Каковы особенности отходов коммунального хозяйства?
10. Чем отличаются друг от друга локальное, региональное и глобальное загрязнения биосферы?

ОСНОВНЫЕ ВИДЫ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ

2.1. СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ, ФОСФОРА, АЗОТА

Загрязняющими биосферу веществами могут быть соединения практически всех элементов периодической системы Д.И. Менделеева. Многие элементы имеют сходные свойства, и поэтому их удобно рассматривать по группам, в которых элементы объединены по химическим или токсикологическим признакам.

Элементы V и VI групп играют важную роль в химических и биохимических почвенных процессах. Азот и сера являются необходимыми элементами для формирования белков, фосфор играет важную роль в энергетических процессах. Сера, фосфор, азот — типичные органогены. Соотношение между ними в гумусовых горизонтах почв одного типа относительно постоянно. Так, в органическом веществе отношение C : N меняется от 8 до 15, содержание органического фосфора в 4—5 раз меньше, чем содержание азота, а отношение C : P составляет 100 : 1.

В живых организмах содержится 0,3 % азота, 0,07 % фосфора, 0,05 % серы, в золе растений — 7 % фосфора и 5 % серы. Азот накапливается преимущественно в живых организмах и почвах, но не в осадочных или изверженных породах. Это обусловлено неустойчивостью соединений азота вне живых организмов, их быстрым разложением, минерализацией и активной миграцией в биосфере. В почвах азот связан с живым органическим веществом или гумусом. Фосфор и сера образуют труднорастворимые соединения, в том числе гипс, фосфориты. Пройдя через стадию аккумуляции в организмах, они накапливаются не только в толще почв, но и в осадочных породах.

Сера, фосфор, азот — типичные неметаллы с большим числом валентных электронов; геохимическая общность рассматриваемой группы элементов проявляется в том, что их миграция и аккумуляция, подвижность и реакционная способность зависят от присутствия органических веществ, окислительно-восстановительных и кислотно-основных режимов.

Сера и азот относятся к элементам, проявляющим переменную степень окисления, причем при образовании химической связи они могут выступать как доноры или как акцепторы электронов. Эти особенности обуславливают их высокую химическую активность, мно-

гообразие форм соединений, участие в различных почвенных процессах.

Соединения серы. Сера — биогенный элемент, необходимый для живых организмов, и обязательный элемент питания растений.

В зоне гипергенеза сера проявляет все известные для нее степени окисления: — 2, + 4, + 6, из них наиболее характерны — 2 и + 6. Это обуславливает существенную роль окислительно-восстановительных реакций и разнообразие процессов миграции (А.И. Перельман, 1966). Восстановленные формы серы (S^0 , H_2S , сульфиды) легко окисляются до сульфатов как микробиологическим путем, так и абиотически. Темпы окисления зависят от растворимости сульфидов. Растворимость некоторых природных сульфидов приведена в табл. 16.

Таблица 16. Растворимость некоторых природных сульфидов

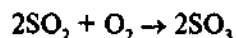
Сульфид	Растворимость, моль/л	Произведение растворимости
MnS	$3,7 \cdot 10^{-8}$	$1,4 \cdot 10^{-5}$
FeS	$6,1 \cdot 10^{-10}$	$3,8 \cdot 10^{-19}$
Fe ₂ S ₃	$9,8 \cdot 10^{-19}$	$1,0 \cdot 10^{-83}$
α -CoS	$8,4 \cdot 10^{-12}$	$4,0 \cdot 10^{-21}$
α -NiS	$5,5 \cdot 10^{-11}$	$3,1 \cdot 10^{-19}$
CuS	$1,8 \cdot 10^{-13}$	$6,3 \cdot 10^{-36}$
ZnS	$3,5 \cdot 10^{-12}$	$4,6 \cdot 10^{-24}$
Ag ₂ S	$3,4 \cdot 10^{-17}$	$1,6 \cdot 10^{-49}$
CdS	$6,0 \cdot 10^{-15}$	$7,9 \cdot 10^{-27}$
SnS	$1,0 \cdot 10^{-14}$	$1,0 \cdot 10^{-28}$
HgS	$6,3 \cdot 10^{-27}$	$4 \cdot 10^{-53}$
PbS	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$2,5 \cdot 10^{-27}$

В настоящее время значительным источником серы стали техногенные выбросы предприятий металлургической, нефтяной и других отраслей промышленности.

Диоксид серы SO_2 составляет более 95 % всех техногенных выбросов серосодержащих веществ в атмосферу. По ряду данных, планетарный выброс SO_2 составляет около 110,4 млн т (без учета нефтепереработки и выплавки металлов). С учетом этих отраслей экономики американские ученые считают мировой выброс SO_2 равным 147 млн т. Около 96 % мирового выброса SO_2 приходится на северное полушарие. Сравнительно большая доля стран Восточной и Западной Европы по этим видам загрязнения атмосферы объясняется высоким уровнем использования бурого угля в энергопроизводстве. Есть основания полагать, что ежегодные выбросы SO_2 в атмосферу будут возрастать в связи с ростом потребления топлива. По оценке экспертов Массачусетского технологического института (США), в 2000 г. мировой выброс SO_2 в

атмосферу достиг 275 млн т и стал соизмерим с природными поступлениями соединений серы в воздушную среду.

Присутствие оксидов серы в атмосфере оказывает негативное влияние на жизнедеятельность животных и растений: диоксид серы взаимодействует с кислородом воздуха с образованием SO_3 и в конечном счете H_2SO_4 :



Наиболее благоприятные условия протекания этой реакции находятся в пределах озонового слоя атмосферы, где в процессе распада молекул озона на O и O_2 генерируется атомарный кислород. В результате в стратосфере на высоте порядка 18 км присутствует слой с высокой концентрацией SO_3 .

Анализ данных о круговороте серы в окружающей среде показывает, что выброс техногенного диоксида серы составляет 30 % от его общего поступления в атмосферу. Ежегодный прирост содержания серы в форме SO_4^{2-} на суше составляет около $1,54 \cdot 10^{12}$ моль/год (без учета поступления техногенного SO_4^{2-} из отходов переработки сульфидных руд). Прирост содержания серы в океане (за счет SO_4^{2-}) оценивается как $1 \cdot 10^{12}$ моль/год, что составляет менее $3 \cdot 10^{-6}$ % общего количества серы в воде.

Эмиссия значительных количеств соединений серы существенно повышает естественный уровень концентрации элемента вблизи источников выброса. В урбанизированной зоне содержание соединений серы в атмосферном воздухе обуславливается антропогенными эмиссиями. В индустриально-региональной зоне антропогенный вклад существенно превышает воздействие природных источников, а в геохимически чистой превалирует природный фактор. Установлено, что в индустриальных регионах до 60 % почвенной кислотности определяется образованием в атмосфере серной кислоты. Биогеохимические циклы природной и антропогенной серы связаны с уровнем ее содержания в породах, почвах, живых организмах.

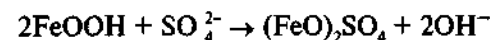
Содержание серы в осадочных породах выше, чем в изверженных (А.П. Виноградов, 1962). Наиболее богаты серой глины, несколько меньше ее в карбонатных породах, еще меньше в песчаниках. Среди изверженных магматических пород высокое содержание серы отмечается в интрузиях, к которым приурочены сульфидные руды.

Сера в почвах представлена органическими и неорганическими соединениями, соотношение которых зависит от типа почвы и от глубины залегания генетического горизонта. Наиболее доступная растениям сульфатная форма составляет не более 10–25 % от общего содержания серы. Основные поступления серы в почву происходят с

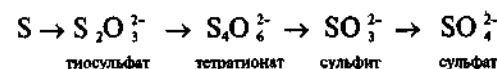
пылью и «кислыми дождями», причем с пылевой фракцией серы поступает в десятки раз больше, чем с «кислыми дождями» (по М.А. Глазовской, В.П. Учватову, 1981).

Часть серы, поступившей в почву из атмосферы, закрепляется в подстилке, часть мигрирует вниз по профилю. В среднем количество поглощенной подстилкой серы может составлять до одной трети от количества элемента, поступившего с атмосферными осадками (А.В. Костенко, 1975).

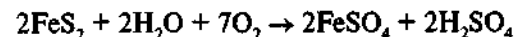
Поступающий с осадками сульфат-ион SO_4^{2-} (а также и нитрат-ион NO_3^-) поглощается живыми организмами, а при избытке анионов взаимодействует с твердыми фазами почвы. Избыток сульфат-ионов может поглощаться путем хемосорбции на оксидах железа и алюминия, при этом выделяется ион OH^- , нейтрализующий ион H^+ :



Потери серы из почвы происходят в результате микробиологического восстановления сульфатов до летучих газообразных соединений типа сероводорода, дисульфида углерода. Реакции окисления восстановленных соединений серы протекают в почвах довольно быстро при доступе атмосферного воздуха. Сульфиды и элементарная сера постепенно окисляются даже кислородом воздуха; в аэробных условиях в окислении принимают участие различные группы тионовых и серобактерий. Элементарная сера появляется в почве как промежуточный продукт окисления сульфидов железа или вносится с химическими загрязняющими веществами. Окисление серы в почве протекает ступенчато, причем конечным продуктом является серная кислота или сульфаты:



Окисление пирита кислородом воздуха также приводит к накоплению серной кислоты:

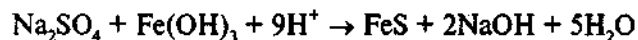


С помощью бактерий *Thiobacillus ferrooxidans* сульфат железа (II) окисляется до $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$:



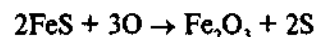
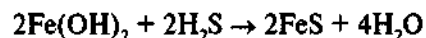
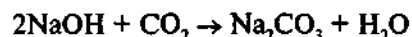
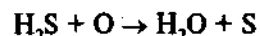
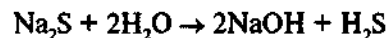
Особый интерес представляют реакции восстановления сульфатов сульфатредуцирующими бактериями. Сульфаты неустойчивы в анаэробных условиях и при достаточном содержании органического веще-

ства восстанавливаются анаэробными бактериями рода *Desulfovibrio*, причем происходит подщелачивание среды:



Деятельность сульфатредуцирующих бактерий приводит к накоплению в почве сульфида железа и соды.

В илах, обогащенных органическим веществом, протекают следующие реакции:



В почвах с непромывным водным режимом и при аэробных условиях сера накапливается в виде гипса или в составе легкорастворимых солей. При умеренном содержании гипс положительно влияет на свойства почв и даже используется для мелиорации солонцов. При высоких уровнях накопления гипс образует плотные скопления, что резко ухудшает физические свойства почв.

В почвах, подверженных техногенному загрязнению, происходит значительное возрастание не только валового содержания серы, но также и водорастворимых сульфатов. При загрязнении почв серой резко увеличивается число сероокисляющих микроорганизмов *Thiobacillus novellus* и сероокисляющих грибов, что служит хорошим индикатором загрязнения биосферы соединениями серы.

Содержание серы в растениях зависит от физиологических особенностей вида. Зола мхов, папоротников, хвощей содержит более 2 % серы (А.И. Перельман, 1976). Среди двудольных растений обогащена серой зола лебедовых (5 %), крестоцветных (4 %), в хвое содержание серы не превышает 0,06 % для незагрязненных биогеоценозов.

Растения избирательно поглощают серу в соответствии с физиологическими потребностями; при долговременном воздействии даже низких концентраций SO_2 содержание элемента в тканях растений может возрасть в 2—2,5 раза по сравнению со средним фоновым уровнем. Поэтому аккумуляция серы в растениях может служить индикатором техногенных воздействий.

Выбросы сернистого газа в биосферу, а также последующее подкисление водоемов, почвенного и растительного покрова оказывает существенное воздействие на живые организмы, которое проявляется во влиянии на земные экосистемы (например, ожоги листьев, пораже-

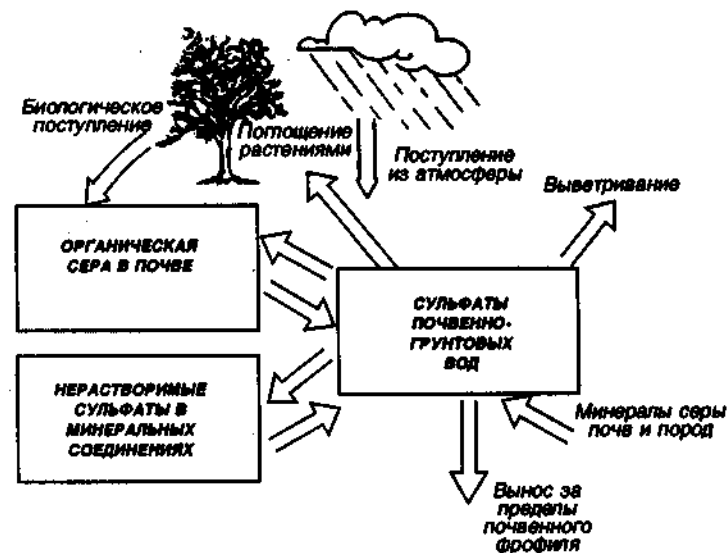


Рис. 1. Трансформация и миграция серы в почве

ние хвои) и на здоровье человека. Косвенное воздействие выражается, например, в поражении наземной растительности вследствие изменения метаболических процессов в почве и соответствующего изменения характера питания растений, в гибели гидробионтов в результате образования токсических соединений (алюминия, тяжелых металлов) при снижении pH.

Миграция и трансформация серы имеют большое значение в биогеохимии почв (рис. 1). Почвы с дефицитом серы обычно встречаются на территориях, удаленных от антропогенных источников серы. В развитых промышленных районах Северной Америки и Европы, особенно при использовании в качестве топлива сернистых углей, атмосферный привнос серы значителен в результате эмиссии диоксида SO_2 . Быстрый переход его в серную кислоту H_2SO_4 оказывается причиной кислотных выпадений. Однако повышенная кислотность атмосферных выпадений связана не только с эмиссией газообразных оксидов серы, но и с миграцией сульфатов — основной формы серы в почвенном растворе. Они, в свою очередь, оказывают влияние на круговорот металлов — элементов питания (Ca, Na, K), а также токсичного для растений алюминия.

Любопытной чертой круговорота серы считают ее способность переходить в неорганические соединения, особенно в тех случаях, когда она находится в избытке. Мы знаем о довольно высокой концентрации

SO_4^{2-} в растительных тканях, нередко превышающей половину общего количества серы, преимущественно в районах существенного атмосферного привноса. Мы не знаем точно, какова роль неорганической серы в питании растений, однако для нас очевидна роль SO_4^{2-} как необходимого компонента цикла серы.

Соединение фосфора. Фосфор является одним из важнейших биогенных элементов и относится к ключевым элементам в биосфере, поскольку его электронные структуры обеспечивают быстрое образование и разрушение химических связей с биологическими молекулами (например, с протейнами, аденозинтрифосфатом). Такая химическая стабильность объясняет его активность как «энергетического челнока», а также его ключевое положение в знаменитой биомолекуле ДНК (дезоксирибонуклеиновой кислоты). Фосфор входит в состав нуклеопротеидов, сахарофосфатов, фосфатидов, фитина и других соединений. Он активно участвует в процессах обмена веществ и синтеза белка, определяет энергетику клетки, активно влияет на рост растений, концентрируясь в семенах и точках роста. Соединения фосфора входят в состав тканей живых организмов — мозга, костей, панцирей.

Для соединений фосфора наиболее характерны следующие степени окисления: -3 (фосфин PH_3), $+3$ (PCl_3), $+5$ (H_3PO_4). Среднее содержание фосфора в земной коре достигает 0,09 %, причем его водная и воздушная миграция относительно невысока. Несмотря на значительное разнообразие минеральных и органических соединений фосфора, в природе в виде минералов встречаются практически только производные ортофосфорной кислоты — ортофосфаты, причем до 95 % всех природных фосфатов составляют фосфаты кальция. В земной коре значительная часть соединений фосфора представлена разновидностями апатита, преимущественно фторапатитом $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. В апатитах также присутствуют примеси кадмия, мышьяка, хлора.

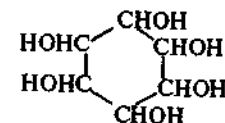
К числу природных фосфатов относятся дикальцийфосфат CaHPO_4 , трикальцийфосфат $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, гидроксилапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, фторапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$, варисцит $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, штрэнгит $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, хлорапатит $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{Cl}_2$, вивинит $\text{Fe}_{\frac{2}{3}}(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$.

В настоящее время известно более 200 фосфорсодержащих минералов (по А.Ю. Кудяровой, 1982). В почвах различают следующие группы соединений фосфора:

- 1) гидроксилапатит и фторапатит, малорастворимые в слабощелочной и нейтральной среде, но растворимые (подвижные) в кислой;
- 2) фосфаты полуторных оксидов, малорастворимые при низких значениях pH;
- 3) фосфаты щелочей, моно- и дикальциевые (магниевого) фосфаты, растворимые, подвижные и доступные растениям;
- 4) полифосфаты, активизирующие деятельность микроорганизмов,

способствующие повышению растворимости органических веществ и соединений ряда элементов в почвах (Ca, Mn, Zn, Al, Fe).

В составе органической части почвы соединения фосфора представлены фосфолипидами — около 1 % органического фосфора, инозитолфосфатами и нуклеиновыми кислотами — 2—3 % органического фосфора, фосфопротеинами, сахарофосфатами, фосфорилированными карбоновыми кислотами. До 60 % органического фосфора представлено инозитолфосфатами; инозит, или шестиатомный насыщенный спирт гексаоксициклогексан имеет следующую структурную формулу:



Реагируя с фосфатами, инозит дает различной степени замещения соединения вплоть до гексазамещенных. Значительную роль в составе органического вещества почв играет фосфор гумусовых веществ — гуминовых кислот, фульвокислот. В составе гуминовых кислот содержится от 2—3 до 50—80 % всего органического фосфора почвы. Ортофосфаты могут быть связаны с органическими веществами через катионные мостики — Fe, Al, Ca. На долю органических соединений фосфора в почвах приходится от 10—20 до 70—80 % всех запасов фосфора (табл. 17), поэтому органические соединения являются значительным резервом обеспечения растений фосфором.

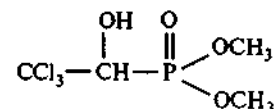
Таблица 17. Содержание соединений фосфора в гумусовых горизонтах почв, мг $\text{P}_2\text{O}_5/100$ г почвы (по К.Е. Гинзбург)

Почвы	Содержание фосфора		
	общего	органического	органического от общего, %
Дерново-подзолистые супесчаные и легкосуглинистые	105	27	25,7
Дерново-подзолистые суглинистые	117	32	27,4
Серые лесные	148	66	44,6
Черноземы выщелоченные	198	142	71,7
Черноземы типичные	172	79	45,9
Черноземы южные карбонатные	148	75	50,7
Каштановые	149	34	22,8
Сероземы	146	20	13,7
Субтропические	113	42	37,2

К природным источникам фосфора относятся изверженные магматические породы (габбро, андезиты, сиениты), при выветривании

которых фосфор поступает в биосферу, а также осадочные породы типа апатитов, фосфоритов желваковых и конкреционных, вивинита, вевеллита. Кроме того, фосфор поступает в биосферу с космической пылью и метеоритами.

При оценке загрязнения биосферы соединениями фосфора важны техногенные пути их поступления. Значительные количества фосфорных соединений входят в состав моющих средств и с их остатками попадают в сточные воды. Стиральные порошки содержат 10—12 % пирогосфата калия или от 4—5 до 40—50 % триполифосфата натрия и некоторые другие фосфорсодержащие компоненты. Фосфор также входит в состав инсектицидов, например хлорофоса:



Вместе с промышленными и бытовыми сточными водами техногенные соединения фосфора могут поступать в почвы и почвенно-грунтовые воды. Особенности миграции и аккумуляции фосфора в биосфере заключаются в практически полном отсутствии газообразных соединений в биокруговороте, тогда как обязательными элементами биокруговорота углерода, азота, серы являются газообразные соединения. Круговорот фосфора представляется простым, незамкнутым циклом. Фосфор присутствует в наземных экосистемах в качестве важнейшей части цитоплазмы; затем органические соединения фосфора минерализуются в фосфаты, которые вновь потребляют корни растений. В процессе разрушения горных пород соединения фосфора поступают в наземные экосистемы; значительная часть фосфатов вовлекается в круговорот воды, выщелачивается и поступает в воды морей, океанов. Здесь соединения фосфора включаются в пищевые цепи морских экосистем.

Часть соединений фосфора теряется в глубинных отложениях. Частичный возврат фосфора происходит в форме органических удобрений при внесении на поля костно-рыбной муки. Таким образом, ежегодно в круговорот возвращается около 60 тыс. т фосфора. Такое поступление вряд ли может компенсировать расход в 2 млн т фосфатов, добываемых из залежей и выщелачивающихся при использовании в качестве удобрений.

Обобщенные данные о содержании фосфора в биосфере и элементы его баланса представлены в табл. 18, 19.

В настоящее время явно обозначился и сформировался новый процесс антропогенного происхождения — фосфатизация суши, или

возрастание общего содержания соединений фосфора в окружающей среде. Процесс этот протекает неравномерно и наиболее интенсивно идет на территории индустриально развитых стран. Если сера, углерод уходят в газообразной форме в атмосферу, то более устойчивые соединения фосфора накапливаются в местах складирования органических отходов, на свалках, полях орошения, что в итоге приводит, как и в случае соединений азота, к эвтрофикации водоемов избытком фосфатов. По данным ЮНЕСКО (1974), признаки эвтрофикации обнаруживаются при содержании фосфора в воде свыше 15 мг/л, а азота — 0,3 мг/л, в то время как биологически чистые воды содержат фосфора сотые и тысячные доли мг/л.

Таблица 18. Обобщенные данные о содержании фосфора в биосфере

Область биосферы	Запасы фосфора, т
Земная кора	$n \cdot 10^{16}$
Морские отложения	$n \cdot 10^{14}$
Ученные минеральные запасы, доступные для промышленности (на суше)	$n \cdot 10^{10}$
Почвенный покров	$n \cdot 10^{11}$
Биомасса экосистем суши	$n \cdot 10^9 - 10^{10}$
Воды океана:	
глубинные	$n \cdot 10^{11}$
поверхностные	$n \cdot 10^8$
Живое и мертвое органическое вещество океана	$n \cdot 10^7$
Атмосфера	$n \cdot 10^6$
Дельты, эстуарии, прибрежные осадки (ежегодный снос)	$n \cdot 10^7$
Органические отходы и отбросы (в год)	$n \cdot 10^7$
Минеральные удобрения (в год)	$n \cdot 10^7$

Антропогенные поступления представляют существенную долю в балансе фосфора. Применение удобрений, химическое загрязнение биосферы в целом, эрозионные процессы играют решающую роль в фосфатизации биосферы. Решение противоречивой проблемы — дефицит фосфора и эвтрофикация водоемов — требует разработки комплекса мер, направленных как на максимальное снижение потерь фосфора при переработке, внесении удобрений, так и на недопущение загрязнения окружающей среды соединениями фосфора.

Фосфор активно перераспределяется внутри экосистем за счет почвенных и ландшафтных процессов. Фосфор, участвующий в быстро протекающих круговоротах и имеющий высокую вероятность участия в составе живых организмов, называется *биологически активным*. Важная роль фосфора в переносе биохимической энергии и биосинтезе влияет и на поведение ряда других элементов-биогенов — С, N, S: они

аккумулируются в биосфере в количествах, пропорциональных накоплению биологически активного фосфора.

Таблица 19. Элементы баланса фосфора в биосфере Земли, т
(по В.А. Ковде, 1985)

Поступления на суше	Привнос в гидросферу
Все виды $2,1 \cdot 10^7$	Все виды $2,8 \cdot 10^7$
В том числе:	В том числе:
удобрения и препараты $(3-4) \cdot 10^6$	эрозия $n \cdot 10^7$
индустриальные $(2-3) \cdot 10^6$	реки и сточные воды $5 \cdot 10^6$
прочие $n \cdot 10^6$	осадки $3 \cdot 10^6$
	из почв $6 \cdot 10^6$

Вынос фосфора из почв незначителен и идет лишь в течение коротких промежутков времени, однако за весь период почвообразования он достигает значительных объемов. Баланс фосфора может использоваться для расчетов скорости внутрипочвенного выветривания. Старые (т. е. сильно выветрившиеся) почвы чаще встречаются в условиях более влажного и жаркого климата. В процессе выветривания почв фосфор переходит из форм, связанных с кальцием, в железо- и алюмофосфорные соединения, при том, что значительные его количества сохраняются в органическом веществе.

Максимум биологически активного фосфора приходится на средние стадии эволюции почв. Дальнейшее выветривание приводит к потерям фосфора в результате выщелачивания и эрозии. Остаточный фосфор в почвах представлен нерастворимыми формами неорганического или органического фосфора; и те, и другие малодоступны растениям. Перечисленные процессы трансформации фосфора определяют его круговорот в управляемых человеком и природных экосистемах.

Внутреннее регулирование круговорота фосфора чрезвычайно существенно для функционирования экосистем, поскольку поступление фосфора извне далеко не обеспечивает потребностей экосистем. Они преимущественно ограничиваются мощным слоем «корни — подстилка», а поступление фосфора в нижележащие почвенные горизонты минимально.

Таким образом, круговорот фосфора можно представить себе состоящим из двух почти не связанных между собой частей: круговорот в системе «растительность — корни — подстилка» и в минеральной толще почв. При нарушении человеком сложившегося круговорота в системе «растительность — подстилка — корни» зрелого лесного ценоза фосфор перемещается в резерв неорганических компонентов почвенного раствора, где весьма вероятно его вхождение в состав слаборастворимых соединений Fe и Al, что снижает его потенциальную

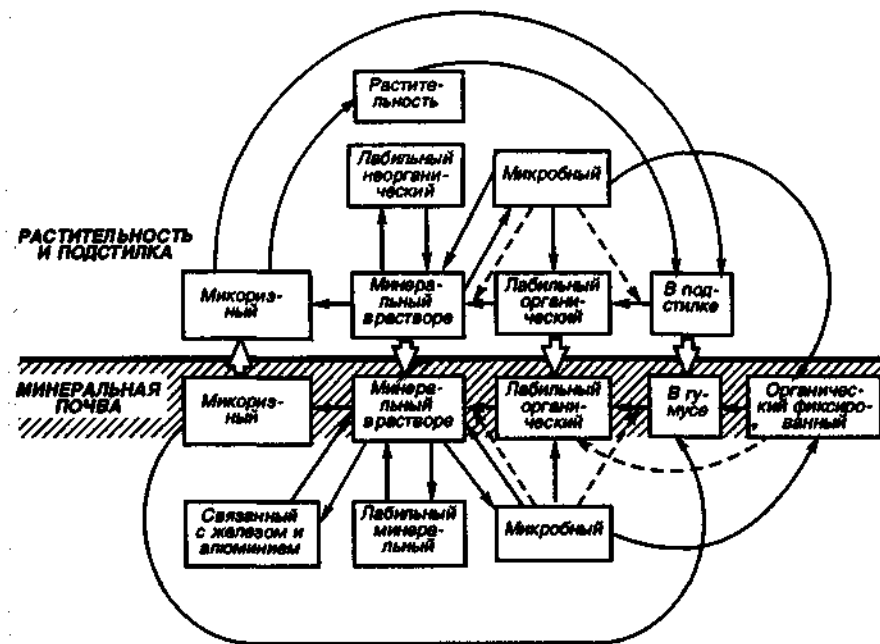


Рис. 2. Цикл фосфора в тропической экосистеме:

— миграция фосфора в круговороте;
----- минерализация фосфора микроорганизмами

доступность растениям. Возможно, что повторные внутренние круговороты с их активным противодействием переходу фосфора в минеральный резерв возникли как механизм защиты от невосполнимых потерь фосфора.

Микоризный симбиоз «грибы — корни растений» является еще одним важным адаптационным механизмом, развившимся в результате низкой биодоступности фосфора. Грибной компонент симбиоза увеличивает поглощающую поверхность, но не способен стимулировать сорбцию путем химических либо физических воздействий. Фосфор грибных гифов обменивается на углерод, фиксированный симбиотическим растением.

Микробная биомасса выполняет функции хранителя лабильного запаса фосфора в почве, на содержание которого она способна влиять, поскольку участвует в его минерализации. Третье место по скорости круговорота после растворимого и лабильного неорганического фосфора занимает микробный фосфор.

Например, в тропических экосистемах из-за фосфора возникают конкурентные отношения между микроорганизмами в гумусовом го-

ризонте и подстилке, что проявляется в увеличении густоты корневых систем с микоризой; по-видимому, они необходимы растениям для выживания (рис. 2).

Соединения азота. Азот — важнейший элемент питания, необходимый для нормального развития растений. Он входит в состав белков (до 16—18 % их массы), нуклеиновых кислот, нуклеопротеидов, хлорофилла, гемоглобина, фосфатидов, алкалоидов. Соединения азота играют большую роль в процессах фотосинтеза, обмена веществ, образования новых клеток. В формировании почвенного покрова и плодородия экосистем, в повышении продуктивности земледелия и улучшении белкового питания человека азот столь же незаменим, как углерод.

Основные запасы азота на планете $[(4-6) \cdot 10^{15} \text{ т}]$ приходится на атмосферу. В осадочных породах земной коры, сформировавшихся при участии биологических факторов, накопилось около $6 \cdot 10^{14} \text{ т}$ азота, а в Мировом океане — до $2 \cdot 10^{13} \text{ т}$. Биомасса суши содержит $1 \cdot 10^{10} \text{ т}$ азота, тогда как его запасы в биомассе океана достигают $2 \cdot 10^{11} \text{ т}$.

Главным источником азота в почве является гумус. Планетарные запасы азота в почвенном гумусе составляют $6 \cdot 10^{10} \text{ т}$, однако он находится в недоступной растениям форме и непосредственно для их питания не используется. Азот гумуса переходит в растворимые и доступные формы лишь постепенно, в результате ряда сложных и длительных микробиологических превращений.

В биосфере азот присутствует в газообразной форме (N_2 , NH_3 , NO , NO_2), в виде соединений азотной и азотистой кислот (нитраты и нитриты), солей аммония, а также входит в состав разнообразных органических соединений.

Приблизительный баланс азота приведен в табл. 20.

Таблица 20. Элементы баланса азота в биосфере

Океан	Суша
Поступление из атмосферы $7,5 \cdot 10^7 \text{ т N}_2$ $(3-12) \cdot 10^7 \text{ т NH}_3, \text{NH}_4^+, \text{NO}_3^-$	Поступление из атмосферы $1,75 \cdot 10^7 \text{ т N}_2$ $(4-6) \cdot 10^6 \text{ т NO}_3^-, \text{NH}_3, \text{NH}_4^+$
Поступление в донные осадки $1 \cdot 10^7 \text{ т N}$	Поступление из недр Земли $0,2 \cdot 10^6 \text{ т N}_2$
Возвращение в атмосферу $(1-23) \cdot 10^7 \text{ т N}_2$ $9 \cdot 10^7 \text{ т NO}_2, \text{NO}_x$ Некоторое количество NH_3	Возвращение в атмосферу $(1-17) \cdot 10^7 \text{ т N}_2$ $(4,5-7,5) \cdot 10^7 \text{ т NO}_x$ $(2-10) \cdot 10^7 \text{ т NO}_3^-, \text{NH}_3$ Поступление в океан $> 4 \cdot 10^7 \text{ т NO}_3^-, \text{NH}_4^+$

Устойчивые соединения азота, присутствующие в почвах, представлены формами со степенями окисления -3 и $+5$.

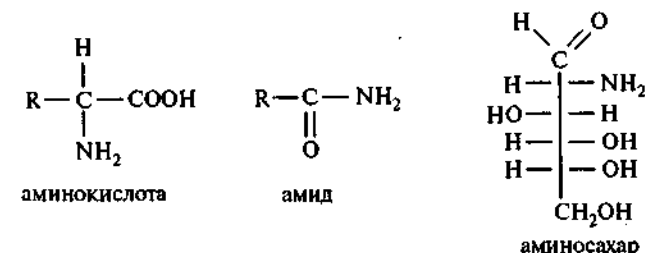
Биофильность азота сравнима с биофильностью углерода. Вне живых организмов азот в биосфере представлен молекулами N_2 , неорганическими соединениями (преимущественно NH_4^+ , NO_3^- , NO_2^-) и органическими формами. В биоценозах на долю минеральных соединений азота приходится не более 1—10 %.

В почвах в свободной форме аммиак NH_3 практически не встречается. Обычно он продуцируется в небольших количествах при разложении органических удобрений. Преобладающая часть соединений азота в почвах относится к органическим: в гумусовых горизонтах почв содержится до 93—99 % азота в составе органических соединений. Минеральные соединения азота помимо аммонийных представлены нитратами и нитритами. Содержание нитритов в почве невелико и составляет десятые доли миллиграмма на 1 кг почвы. Несмотря на низкое содержание, нитратам принадлежит существенная роль в реакциях превращения соединений азота в почве. Они образуются как промежуточные соединения и при нитрификации в аэробных условиях, и при денитрификации — в анаэробных. В почвенных условиях нитриты обычно малоустойчивы и при их разложении происходят, вероятно, реакции двух основных типов:

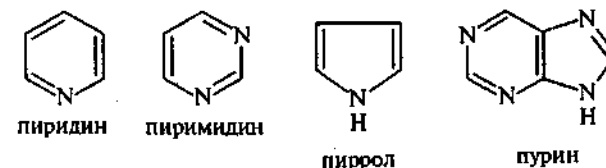


Большее значение отводится второй из этих реакций.

Азотсодержащие органические соединения почвы представлены следующими группами: аминокислотами, амидами, аminosахарами



а также гетероциклическими соединениями



Перечисленные соединения азота входят как в состав неспецифических органических соединений почвы, так и в состав гумусовых кислот.

Соотношение различных соединений азота в разных по генезису почвах довольно постоянно (табл. 21). Так, во всех почвах преобладают негидролизующиеся соединения азота, причем в черноземе они составляют около 40—45 % всего запаса азота, в сероземе около 40 %, в дерново-подзолистой почве около 30 %. Такое соотношение обусловлено повышенной биологической активностью чернозема и серозема, в которых происходит преимущественное разложение лабильных соединений и накопление более устойчивых негидролизующихся форм.

Таблица 21. Содержание соединений азота в почвах разного генезиса, кг/га (в слое 0—20 см)

Группа	Дерново-подзолистая	Типичный чернозем	Серозем
Весь азот	3560	9890	3420
Азот аминогрупп	425	1010	400
Аммонийный азот	500	1040	650
Азот аминокислот	400	670	220
Негидролизующий азот	1080	4340	1400

Доля азота аминокислот в почвах относительно снижена, а аммонийный и аминный азот находятся примерно в равном соотношении.

Трансформация соединений азота в почвах включает следующие процессы (рис. 3):

- 1) фиксация атмосферного азота свободноживущими и клубеньковыми бактериями;
- 2) превращение азотсодержащих соединений органических остатков в гумусовые кислоты;
- 3) аммонификация органических азотсодержащих соединений;
- 4) нитрификация;
- 5) денитрификация и потеря азота в атмосферу;
- 6) фиксация иона NH_4^+ глинистыми минералами;
- 7) вымывание различных соединений азота с внутрипочвенным и поверхностным стоком.

Азот поступает в почву с атмосферными осадками, вымываемыми из воздуха NH_3 и NO_3^- . Другим естественным источником азота является его образование при фиксации свободноживущими микроорганизмами и клубеньковыми бактериями, а также при разложении растительных и животных остатков. Существенным источником азота являются техногенные поступления в виде удобрений и многоотходных промышленных отходов. Органические остатки гумифицируются и аммонифицируются. Ион NH_4^+ усваивается растениями, вовлекается

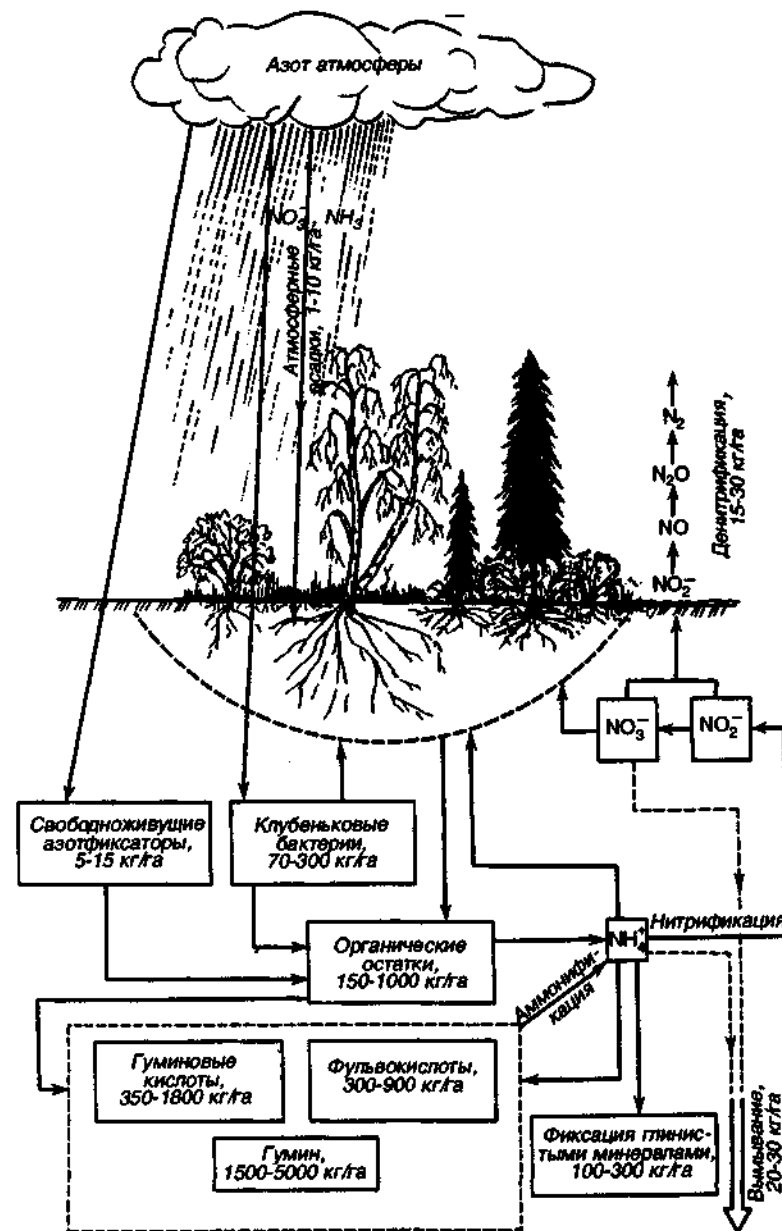


Рис. 3. Круговорот азота в биogeоценозе

в процессы гумификации, частично вымывается или фиксируется, а также подвергается нитрификации. Нитрат-ион частично вымывается, поглощается растениями, подвергается денитрификации, замыкая биогеохимический цикл азота.

Уникальность азота среди других биогенных элементов заключается в том, что источником его является атмосфера, а его преобразования и перенос в экосистемах обусловлены почти исключительно круговоротом воды и биотическими процессами. Азот может поступать в лесные экосистемы в различных формах:

1) с жидкими осадками (выпадениями) в форме аммония (NH_4^+), нитратов (NO_3^-) и азота органических соединений;

2) в виде «сухих» аэрозолей, содержащих выше перечисленные соединения и пары азотной кислоты (HNO_3), аммиак NH_3 и газообразные оксиды азота NO_x ;

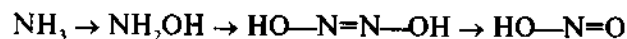
3) в виде биологического фиксированного газообразного азота N_2 . Поступление азота в экосистему из атмосферы начинается с его контакта с древесным ярусом, где он может потребляться как непосредственно деревьями, так и населяющими их живыми организмами. Азот, не использованный древесным ярусом, поступает в растворах на поверхность почвы (стволовой сток), где в борьбу за него вступают растения, микроорганизмы-деструкторы, или *нитрификаторы*, превращающие NH_4^+ в NO_3^- . Конкуренция за азот между этими группами биоты определяет интенсивность роста растений и степень сохранения азота в лесной экосистеме. В отличие от многих других элементов питания, представленных большими запасами неорганических форм, азот редко накапливается в почве в виде неорганических соединений.

Рассмотрим важнейшие процессы, обуславливающие баланс азота в биоценозе.

Аммонификация — процесс разложения органических веществ, протекающий с участием специфических аммонифицирующих микроорганизмов и ведущий к образованию NH_3 или NH_4^+ . Ион аммония может быть выщелочен или поглощен в почвенном комплексе или необменно фиксирован трехслойными глинистыми минералами с расширяющейся решеткой. Содержание фиксированного аммония в почвах меняется от 1—2 до 10—12 ммоль/100 г почвы. Аммонификация — первая стадия минерализации азотсодержащих органических соединений.

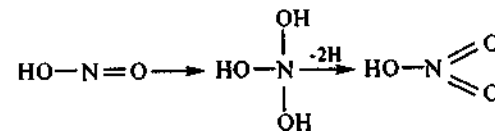
Следующей стадией является *нитрификация*: окисление аммиака (аммония) до нитритов и нитратов. Этот процесс протекает в два этапа:

1) окисление $\text{NH}_3 \rightarrow \text{HNO}_2$ через гидросиламин NH_2OH и гипонитриты (соли азотноватистой кислоты $\text{HO}-\text{N}=\text{N}-\text{OH}$):



при участии бактерий *Nitrosomonas*;

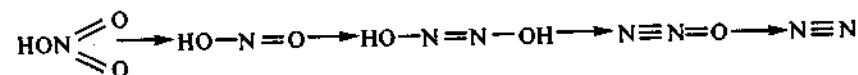
2) окисление N^{3+} до N^{5+}



при участии бактерий *Nitrobacter*.

Нитрификация протекает в почвах в окислительных условиях при величине окислительно-восстановительного потенциала E_h около 0,4—0,5 В.

Денитрификация осуществляется биологическим путем с помощью бактерий-денитрификаторов *Pseudomonas*, *Micrococcus*. В процессе денитрификации осуществляются следующие реакции:



или



Денитрификация наиболее интенсивно протекает в плохо дренированных почвах. Этот процесс, протекающий в корнеобитаемом слое, снижает обеспеченность растений азотом. Газообразные потери азота происходят не только в форме N_2 , но и в виде ряда оксидов азота. Ежедневная эмиссия N_2O из почвы в атмосферу может составлять от следовых количеств до 2—5 мг/м², причем эмиссия увеличивается во влажные, дождевые периоды при теплой погоде. Общие потери азота за счет денитрификации только в пахотных почвах составляют 1,5 млн т.

Техногенные выбросы азота в воздушную среду в основном включают оксид азота NO и его диоксид NO_2 . Мировое количество этих выбросов приближается к 37 млн/т в год без учета отходящих газов нефтепереработки, причем около 97 % этого количества приходится на северное полушарие. Максимальное количество оксидов азота дают промышленно развитые страны. Однако в небольших концентрациях NO_2 обнаруживается на значительных расстояниях от источников выбросов — над Тихим океаном, в Северной Атлантике, на Гавайях.

Оксиды азота активно участвуют в фотохимических реакциях, продуцируя озон и азотную кислоту. Однако из-за относительно невысоких концентраций NO и NO_2 в воздухе в настоящее время серьезную проблему представляет не глобальное, а региональное и локальное загрязнение воздуха оксидами азота.

Антропогенез существенно нарушил естественные процессы биологической фиксации и миграции азота, хотя биогенные источники вносят преобладающий вклад в накопление связанного азота в биосфере по сравнению с техногенными (в соотношении порядка 2 : 1) (табл. 22).

Таблица 22. Размеры биогенного и техногенного связывания азота в биосфере, млн т/год

Биогенные источники	Азот	Небиогенные источники	Азот
Бобовые в сельском хозяйстве	35	Электрические разряды в атмосфере	10
Рис	4	Сжигание ископаемого топлива	20
Другие культуры	45	Промышленный синтез:	
Луга и пастбища	45	удобрения	55
Леса	40	другие продукты	10
Пустоши	10	Всего	95
Всего			
на суше	179		
в морях	36		
Всего	215		

В конце XX в. природные циклы азота претерпели существенные изменения. С одной стороны, интенсификация земледелия привела к быстрому снижению запасов гумуса и азота в почвах, с другой — резко возросло поступление в окружающую среду оксидов азота в результате развития транспорта, авиации, теплоцентралей. И наконец, наряду с биогенной фиксацией азота возник и развивается антропогенный, промышленный механизм фиксации азота в виде десятков миллионов тонн азотных удобрений (табл. 23), ассортимент которых в нашей стране и за рубежом постоянно расширяется.

Таблица 23. Основные виды азотных удобрений

Удобрения	Производство, % к общему количеству азотных удобрений				
	1975 г.	1980 г.	1985 г.	1990 г.	2000 г.
Аммиачная селитра	44,8	39,6	35,9	31,4	28,2
Карбамид	25,9	27,5	31,3	33,7	36,9
Сульфат аммония	6,8	5,5	4,7	4,4	4,4
Жидкие удобрения	10,9	12,8	9,4	10,0	10,4
Сложные удобрения	10,7	13,9	18,0	19,5	18,6
Прочие виды азотных удобрений (калиевая и кальциевая селитры и др.)	0,9	0,7	0,7	0,9	1,5

В современную эпоху заметно усилился процесс обогащения окружающей среды соединениями азота. О значительном загрязнении соединениями азота свидетельствует повышение уровня концентрации нитратов в природных водах в 2—4 раза и более.

Превращение естественного биологического цикла азота в агро-геохимический в идеале должно приводить к улучшению азотного режима сельскохозяйственных ландшафтов и увеличению их продук-

тивности. Однако негативным фактором в этом процессе является повышение концентрации аммонийного и нитратного азота до токсичных уровней, что приводит к специфическим заболеваниям типа метгемоглобинемии людей и животных либо к массовым отравлениям.

При взаимодействии нитритов и аминов в живых организмах образуются нитрозамины, являющиеся канцерогенами и способные вызывать нарушения хромосомного аппарата и наследственные уродства. Предельно допустимые количества нитратов для человека, по рекомендации ФАО, не должны превышать 500 мг азота в форме NO_3^- в день. ВОЗ допускает содержание нитратов в продуктах до 300 мг/кг сырого вещества. В ФРГ принятые ПДК для нитратов составляют 250 мг на 1 кг сырого вещества (В.Н. Башкин, 1987). Некоторые растительные виды способны накапливать значительное количество нитратов, например семейства *Amarantaceae*, *Chenopodiaceae*, *Cruciferae*, *Compositae*, *Gramineae*, *Solenaceae*.

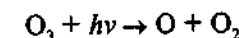
Нередко максимальное содержание нитратов обнаруживают в продукции, выращенной на приусадебных участках и арендуемых полях и огородах, где внесение удобрений не контролируется и зачастую их вносят, не соблюдая рекомендуемые нормы. Массовый контроль растениеводческой продукции во многих случаях обнаруживает, что содержание нитратов в товарной части урожая существенно превышает установленные предельно допустимые количества (табл. 24).

Таблица 24. Содержание нитратов в продуктах растениеводства

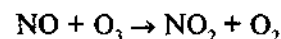
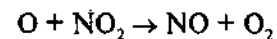
Культура (товарная часть урожая)	ПДК, NO_3^- , мг/кг	Фактическое содержание NO_3^- , мг/кг товарной части урожая
Томаты	60	85
Картофель	300	209
Свекла столовая	1400	1246
Лук (перо)	400	379
Огурцы (тепличные)	150	283
Капуста белокочанная	300	892
Арбузы	45	65
Дыни	45	125

В настоящее время большую проблему представляет нарушение толщины озонового слоя, на который могут оказывать влияние неполные оксиды азота, вступающие в реакцию окисления N_2O до NO_2 и использующие кислород озонового слоя.

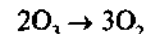
Разрушение озонового экрана связывают с оксидом азота, который служит источником образования других оксидов, катализирующих фотохимическую реакцию разложения молекул озона. Так, например, молекула озона, поглощая квант света, образует атомарный кислород:



Затем атомарный кислород реагирует с диоксидом азота, образуя оксид, а последний с молекулой озона вновь образует диоксид:



в результате чего две молекулы озона трансформируются в три молекулы кислорода:



Основным путем образования оксида азота N_2O в почве и воде является процесс денитрификации, хотя некоторые количества его могут возникать при нитрификации, а также при разложении нитрит-иона или гидроксилламина NH_2OH в кислых почвах. Таким образом, избыточное вовлечение соединений азота в биосферу представляется весьма опасным. Целесообразно использовать совместное внесение органических и минеральных удобрений, а баланс азота регулировать точным выбором удобрений, времени и способа их внесения.

Меры защиты окружающей среды от избытка соединений азота предусматривают:

- 1) уменьшение норм внесения минеральных удобрений (не более 100—120 кг/га в пересчете на азот) при одновременном увеличении доли органических удобрений (навоз, зеленые удобрения);
- 2) запрещение внесения удобрений по снегу и с самолетов;
- 3) создание минеральных азотных удобрений с небольшой скоростью растворения;
- 4) рациональное использование жидких органических удобрений;
- 5) запрещение сброса отходов животноводства в окружающую среду.

Ежегодный избыток соединений азота в биосфере составляет около 10 млн т. Поэтому необходимо разумное ограничение поступления азота в окружающую среду. В качестве одного из средств регулирования азотного цикла в природных и особенно агробиосферах может быть применение ингибиторов нитрификации.

2.2. ГАЛОГЕНЫ

Самым распространенным из галогенов является хлор, который содержится в биосфере в макроколичествах, тогда как фтор, бром, иод являются микроэлементами. Все галогены имеют сходное строение внешнего электронного слоя.

Галогены в природных условиях играют важную роль в биохимических процессах. Их анионы подвижны в земной коре, хотя могут проявлять литофильные свойства.

Соединения хлора. Химия соединений хлора в биосфере сравнительно проста. Практически все встречающиеся в почвах хлориды легко растворимы: NaCl , KCl , CaCl_2 , MgCl_2 . Растворимы также хлориды большинства микроэлементов, за исключением хлоридов серебра и ртути. Хлорид-ион может удерживаться в почве в виде обменного аниона, что характерно для органогенных почв с повышенной плотностью положительных зарядов. Уровни содержания хлоридов колеблются в широких пределах: от 1—10 мг/кг в почвах гумидных областей до нескольких процентов в засоленных почвах.

В природной обстановке хлориды в значительных количествах накапливаются только в засоленных почвах, преимущественно в регионах с аридным климатом. Однако широкое применение хлорида натрия для очистки автострад от снега и льда и в других технических целях привело к тому, что даже в условиях влажного климата хлорид-ион стал входить в число наиболее распространенных загрязняющих веществ.

Так, в Англии (по данным Томсона) в период 1974—1979 гг. в среднем вносили на 1 км дороги от 4 до 13 т NaCl в год в зависимости от погодных условий. Среднее содержание натрия в верхнем слое почвы разделительной полосы составляло примерно от 500 до нескольких тысяч микрограммов на 1 г почвы. Содержание Cl^- было значительно ниже (в 2—10 раз), что подтверждает значительно большую подвижность Cl^- . Очевидно, натрий входит частично в состав обменных катионов и таким образом задерживается в почве, а Cl^- значительно быстрее выщелачивается атмосферными осадками. Максимальное накопление наблюдалось в январе — марте, минимальное — в сентябре, что соответствует срокам наиболее частого использования NaCl и интенсивности дождей, способствующих вымыванию солей. Максимальное содержание хлорид-иона обычно наблюдается как на разделительной полосе, так и на обочинах дорог, где сосредоточено около половины всей массы загрязняющих веществ.

Соединения иода. Содержание иода в земной коре колеблется от 0,01 до 6 мг/кг, достигая максимума в обогащенных органическим веществом сланцах (табл. 25). Иод образует ряд самостоятельных минералов и может присутствовать в виде изоморфной примеси.

Минеральные соединения иода легко растворимы, поэтому иод энергично выносится в гидросферу при выветривании горных пород. Геохимия иода как биофильного элемента во многом обусловлена его участием в биологических процессах. Иод входит в состав тироксина — гормона щитовидной железы, и недостаток иода ослабляет ее деятельность, приводя к заболеваниям человека (зоб) и животных.

Таблица 25. Иод в горных породах

Тип горных пород	Иод, мг/кг
Магматические	
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,01—0,50
Основные (базальты, габбро)	0,08—0,50
Средние (диориты, сиениты)	0,3—0,5
Кислые (граниты, гнейсы)	0,2—0,5
Кислые (вулканические — риолиты, трахиты, дациты)	0,1—0,5
Осадочные	
Глины	1,0—2,2
Сланцы	2—6
Песчаники	0,5—1,6
Известняки, доломиты	0,5—3,0

В почвах содержится иода от 0,1 до 40 мг/кг при среднем содержании порядка 3 мг/кг (табл. 26). В почвах ряда островов (Ирландия, Япония, Новая Зеландия) содержание иода может достигать 80 мг/кг, что обусловлено высоким содержанием иода в морской воде. Почвы прибрежной зоны также обогащены иодом, тогда как почвы, сформированные на современных ледниковых отложениях, обычно им обеднены. Легкие почвы гумидных районов также относительно обеднены иодом, а высокогумусные и оглеенные почвы — обогащены. При обычных условиях иод существует в виде иодидов, иодатов, иодорганических соединений. Накоплению иода в почвах способствует обогащение их коллоидными частицами и органическим веществом. Подвижность иода возрастает в кислых почвах, что способствует его потерям, особенно при легком механическом составе.

Таблица 26. Содержание иода в гумусовых горизонтах почв, мг/кг воздушно-сухой массы

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Подзолистые и песчаные	0,3—10,0	1,1
Суглинистые и глинистые	0,5—8,3	1,8
На ледниковой морене	0,1—6,3	1,7
На вулканическом пепле	32—40	—
Рендзины	0,3—4,9	1,7
Каштановые и бурые	0,3—7,3	2,8
Солончаки	0,1—6,0	2,1
Черноземы	0,4—10,8	3,8
Луговые	0,4—3,4	1,7
Лесные	0,06—25,4	13,1

Загрязнение окружающей среды иодом и его соединениями возможно при сжигании углей (вблизи ТЭЦ) или бурых водорослей, из которых добывают иод, а также в районах автомагистралей. Некоторые осадки сточных вод могут служить источником загрязнения поверхностных горизонтов иодом. В связи с развитием ядерной энергетики особую актуальность приобретает проблема выбросов и обнаружения в биосфере долгоживущих радионуклидов ^{129}I , ^{131}I .

Соединения брома. Содержание брома в земной коре колеблется от 0,2 до 10 мг/кг, причем максимальные концентрации характерны для глинистых отложений (табл. 27).

Таблица 27. Содержание брома в горных породах

Типы горных пород	Содержание брома, мг/кг
Магматические	
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,2—1,0
Основные (базальты, габбро)	0,5—3,0
Средние (диориты, сиениты)	1—4
Кислые (граниты, гнейсы)	0,3—4,5
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	0,2—1,0
Осадочные	
Глины	5—10
Сланцы	6—10
Песчаники	1—5
Известняки, доломиты	6

Бром — сильнолетучий элемент, его соли легко растворимы. К числу природных минералов брома относятся AgBr , $\text{Ag}(\text{Br}, \text{Cl}, \text{I})$, а также несколько полигалогенидов, нестабильных в условиях гипергенеза.

Основными антропогенными источниками брома могут быть фумиганты (метилбромид) или пестициды, используемые в газообразном состоянии, калийные удобрения, а также автомобильные выхлопы.

Содержание брома в почвах колеблется от 5 до 40 мг/кг (табл. 28). В торфах и почвах, обогащенных органическим веществом, содержание брома может достигать 120—170 мг/кг. В почвах прибрежных районов Японского моря, на вулканических пеплах и андезитах, а также в почвах северных районов Норвегии содержание брома достигает 500 мг/кг.

Избыток брома токсичен для растений.

Таблица 28. Содержание брома в гумусовом горизонте почв, мг/кг сухой массы

Почвы	Содержание брома
Подзолы	7,9—8,2
Почвы на вулканическом пепле	50—104
Глейсоли	34
Бурые	52
Лесные	68—130

Соединения фтора. Свойства соединений фтора значительно отличаются от свойств других галогенопроизводных.

Фториды щелочных металлов растворимы в воде и их растворимость уменьшается в ряду $KF > NaF > LiF$. Кларк фтора, по данным А.Е. Ферсмана, в земной коре невелик и составляет 0,08 %; в гидросфере $n \cdot 10^{-5}$ %, в живом веществе $n \cdot 10^{-4}$ %. Фтор образует 92 минерала, в том числе фторапатит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$, флюорит CaF_2 (48,7 % F), криолит $3NaF \cdot AlF_3$ (54,3 % F), биотит, мусковит (3—4 % F); фосфориты (апатиты, химически связанные в разной пропорции с фосфатами кальция) содержат 0,1—6 % F.

Фторсодержащие минералы обычно находятся в горных породах и почвах в рассеянном состоянии, но встречаются и в виде месторождений.

Кислые породы содержат значительно больше фтора, чем основные и ультраосновные:

Порода	Содержание фтора, мг/кг	Порода	Содержание фтора, мг/кг
Базальт	360	Габбро, диабаз	420
Андезит	210	Липарит	480
Доломит	260	Гранит, гранодиорит	870
Известняк	220	Другие кислые породы	1000

Повсеместное распространение растворимых фторсодержащих соединений в породах обуславливает присутствие фтора в природных водах в широком диапазоне концентраций — от 0,01 до 27 мг/л. Атмосферные осадки содержат в среднем $n \cdot 10^{-6}$ % фтора. В большинстве поверхностных вод концентрация фтора не превышает 0,8 мг/л. Подземные воды содержат больше фтора по сравнению с поверхностными, особенно если они залегают на богатых фтором водоупорных горизонтах (до 6—7 мг/л).

Главными источниками фтора в окружающей среде, в том числе в почве, являются:

- 1) разрушающиеся горные породы, содержащие в среднем 0,03 % F, и их минералы (апатит, турмалин, биотит, мусковит, другие слюды);
- 2) вулканические газы;
- 3) газопылевые выбросы алюминиевых, сталелитейных, стекольных и фарфоровых заводов, в состав которых входят NaF , KF , $NaAlF_4$, AlF_3 , CaF_2 , HF , SiF_4 ;
- 4) фосфорные удобрения, содержащие от 1 до 4 % фтора, фосфогипс (0,3—0,8 % F), другие химические мелиоранты. Например, по данным Ю.А. Потатуевой (1978), при внесении фосфорных удобрений из расчета 60—90 кг P_2O_5 /га в почву поступает не более 6—8 кг фтора.

Фтор накапливается преимущественно в илстой фракции почв, тогда как в песчаной фракции его содержание не превышает 0,2—4 %

от общего количества, поэтому глинистые почвы всегда содержат больше фтора, чем песчаные.

Содержание фтора в почвах зависит от его количества в материнской породе. Среднее содержание фтора в почвах земного шара составляет 320 мг/кг. Для большинства почв содержание фтора колеблется в пределах 150—400 мг/кг (табл. 29).

Таблица 29. Содержание фтора в верхних горизонтах различных почв, мг/кг воздушно-сухой массы

Почвы	Пределы колебаний	Почвы	Пределы колебаний
Тундровые	200—300	Лесные	130—320
Подзолы и песчаные	20—200	Каштановые	100—320
Лёссовидные и пылеватые	120—230	Солончаки	400—1000
Суглинистые и глинистые	110—750	Черноземы	130—240
Флювисоли	1175—1360	Красноземы	70—150

Природный фтор малодоступен растениям. Напротив, поступающие в почву при техногенном загрязнении соединения фтора легко растворимы и доступны для растений. Значительная часть поступившего фтора либо фиксируется почвенными компонентами (глинистыми минералами, карбонатами кальция, соединениями фосфора), либо выщелачивается из почв легкого механического состава в нижележащие горизонты. Способность почв удерживать фтор обуславливается значениями pH почвенного раствора. Наиболее высокой поглощательной способностью по отношению к фтору обладают кислые почвы. По мере возрастания pH способность почв связывать фторид-ион быстро падает (по Т.Н. Моршиной, 1980).

Нет единого мнения об оптимальных количествах фтора, необходимых для организма человека. Так, поражение зубов «пятнистой эмалью» наступает при содержании фтора в питьевой воде выше ПДК (1,2 мг/л). В то же время, согласно А.П. Виноградову (1950), эндемический флюороз возникает при содержании фтора в почве более 0,05 %, а в питьевой воде при содержании свыше 0,5 мг/л.

На территориях, прилегающих к алюминиевым, суперфосфатным, металлургическим заводам, значительно повышается содержание фтора в почвах и растениях. Наибольшие концентрации в почвах аридных регионов бывают приурочены к летнему периоду, в периоды дождей содержание подвижного фтора несколько снижается благодаря его связыванию твердыми фазами и частичному выщелачиванию.

Об уровнях содержания фтора в почвах можно судить по данным табл. 30.

Колебания в содержании F даже в почвах одного региона велики. Например, для почв Молдавии были установлены колебания от менее 200 мг/кг до 600—700 мг/кг, уже при содержании более 500 мг/кг

выявлялись очаги эндемических заболеваний. Широкий диапазон содержания связан с характером пород, механическим и химическим составом почв. При загрязнении фтором его повышенное содержание обнаруживается и в водах, и в растениях.

Таблица 30. Максимальное содержание фторидов в почвах вокруг промышленных предприятий

Город	Содержание фтора, мг/кг*	
	валовое	водорастворимое
Алюминиевые заводы		
Братск	3400 (300)	115 (6,5)
Новокузнецк	2050 (280)	320 (2,0)
Волгоград	1950 (270)	145 (3,0)
Ереван	2060 (360)	110 (1,6)
Суперфосфатные заводы		
Коканд	1200 (300)	24 (5,0)
Самарканд	2200 (350)	20 (3,5)
Джамбул	2000 (430)	39 (7,0)
Ревда	830 (230)	34 (2,0)
Металлургические заводы		
Новокузнецк	1100 (280)	40 (2,0)
Пос. Ярославка Приморского края	3760 (250)	21 (3,0)

* В скобках указаны фоновые значения.

Для фторид-иона характерно интенсивное его поглощение почвами и породами, а также значительное влияние на свойства и состав загрязненных почв. Уровень связывания F^- определяется многими факторами. В первую очередь сорбция фтора почвами зависит от характера материнской породы. Почвы на известняках сорбируют примерно в 2 раза больше фтора, чем почвы на базальтах, и в 3—4 раза больше, чем песчаные почвы. Интенсивная сорбция фтора имеет важное экологическое значение; это, в частности, снижает поступление фтора в почвенно-грунтовые воды при химическом загрязнении. Преимущественные механизмы связывания — взаимодействие фторид-иона с оксидами и гидроксидами алюминия и железа. При хемосорбции фторида на гидроксидах, вероятно, обменно выделяется в раствор гидроксид-ион и pH равновесного раствора повышается. Связывание фторид-иона гидроксидами железа зависит от концентрации F^- , от pH и строения минеральной фазы. Минимальное связывание наблюдается при $pH > 7$. В кислой среде связывание фторид-иона увеличивается в ряду гематит \leq лимонит \leq гидроксид железа.

При взаимодействии фторидов с $Al(OH)_3$, значительная часть гид-

роксида алюминия растворяется вследствие образования комплекса AlF_4^- , если, конечно, в реагирующей системе было высокое отношение $F^- : Al$. При низких соотношениях фтор-иона и алюминия твердые фазы устойчивы в диапазоне pH 4—7 и интенсивно фиксируют фторид-ион. Таким образом, избыток фторид-иона может переводить в раствор почвенный алюминий, но в диапазоне pH 4—7 твердый $Al(OH)_3$ может удалять F^- из водной фазы, очищая почвенный раствор и предупреждая загрязнение фтором природных вод и растений.

Фтор вызывает сильные изменения нативных почв. Добавление к почве NaF практически всегда вызывает увеличение pH, повышает растворимость органического вещества. В кислых почвах эта закономерность более выражена, чем в щелочных. Значительно увеличивается подвижность Al, Fe, Ca, умеренное увеличение характерно для Mg, K, Mn, P. Небольшое увеличение растворимости (подвижности) выявлено для Cd, Cr, Ni, Cu, Zn, B, Mo, Ba.

2.3. ОЗОН

Содержание озона O_3 в атмосфере Земли незначительно и составляет $4 \cdot 10^{-5}$ (по объему), или $7,6 \cdot 10^{-5} \%$ (по массе); общая масса озона достигает $3,1 \cdot 10^{15}$ г. Озон образуется в атмосфере под действием электрических разрядов, синтезируется из кислорода под влиянием коротковолновой космической ультрафиолетовой радиации. В пределах атмосферы повышенные концентрации озона образуют озоновый слой, имеющий важное значение для обеспечения жизни на Земле. Границы слоя варьируют в зависимости от широты и времени года. Существенное влияние на мощность озонового слоя оказывает экологическое состояние планеты, степень ее загрязнения. Максимальная концентрация озона характерна для верхней приграничной зоны слоя, в пределах которой задерживается значительная доля УФ-излучения и происходит синтез молекул озона. Если бы коротковолновое УФ-излучение достигло биосферы при начальной интенсивности, это оказало бы губительное воздействие на живые организмы. Озоновый слой экранирует и защищает Землю от губительного воздействия УФ-лучей. Но излишне высокое содержание озона также нежелательно, поскольку он может оказывать токсичное, разрушительное воздействие на живые организмы из-за высоких окислительных свойств.

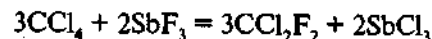
2.4. ФРЕОНЫ

Группа фтор- и фторхлоруглеводородов жирного ряда, главным образом метана, которые благодаря своим термодинамическим свойствам нашли широкое применение в практике как хладоносители в холодильных машинах, называется фреонами (слово фреон происходит

от лат. frigor — холод). Фреоны представляют собой газообразные или жидкие вещества, как правило, хорошо растворимые в органических растворителях, а также во многих смазочных маслах и практически нерастворимые в воде. Фреоны негорючи, не образуют взрывоопасных смесей с воздухом и относительно инертны. Они не действуют на большинство металлов (до 200° С), стойки к окислителям, кислотам. При контакте с открытым пламенем фреоны разлагаются с образованием токсичных дифтор- и фторхлорфосгена. Известны следующие фреоны:

CF ₄ —	фреон-14	CHClF ₂ —	фреон-22
CClF ₃ —	фреон-13	CCl ₃ F —	фреон-11
CCl ₂ F ₂ —	фреон-12	CBrF ₃ —	фреон-13B1

Наибольшее значение имеет фреон-12 (Ф-12), получаемый при действии фторида сурьмы (III) на тетрахлорид углерода (катализаторы Вг или SbCl₅).



Производство Ф-12 достигает 85 % всей мировой продукции фторорганических соединений. Фреоны устойчивы к действию серной кислоты и концентрированных щелочей, не взаимодействуют с большинством металлов. Они практически безвредны, однако их воздействие на окружающую среду может иметь и негативные последствия — образование озоновой «дыры».

2.5. ОКСИДЫ УГЛЕРОДА И УГЛЕВОДОРОДЫ

Диоксид углерода. Органическое вещество в почвах мира (включая гумус и живое вещество) содержат в 3 раза больше углерода, чем вся наземная растительность. Почвы пустынь и полупустынь районов накапливают углерод в неорганических соединениях, в первую очередь в виде карбонатов кальция. Эти формы углерода образуют существенную часть его глобального цикла, поскольку они находятся почти на поверхности и подвержены эрозии и переотложению. Ежегодно почвенный покров Земли отдает в атмосферу около 5 % почвенных запасов углерода за счет образования углекислого газа из органического вещества. Такое поступление почвенного углерода в атмосферу более чем в 10 раз превышает его поступление в результате сжигания углерода горючих ископаемых, однако почвенный резерв углерода восполняется продукцией биомассы.

Почвенное органическое вещество существует в разных формах, в том числе в виде свежих и не полностью разложившихся растительных остатков на земной поверхности (подстилки или другие виды детрита),

в виде гумуса, распределенного в почвенном профиле. Значительная часть почвенного запаса углерода трансформируется в результате деятельности человека. Например, ведение сельского хозяйства в странах умеренного климата в течение полувека привело к потерям органического вещества, составляющим 20—40 % от исходного содержания. Часть потерь связана с эрозией почв, однако, еще больше углерода теряется в виде эмиссии CO₂ в атмосферу, все более усиливающейся во времени. Осушение торфяников для земледелия также весьма неблагоприятно сказывается на запасах углерода. Другими словами, сельское хозяйство оказывается нарушителем природного баланса, сложившегося между поступлением фитомассы и микробных остатков и освобождением углерода при их разложении. По имеющимся оценкам, поступление CO₂ в атмосферу с сельскохозяйственных земель планеты составляет около 20 % от поступления CO₂ при сжигании ископаемого топлива.

Растущие концентрации CO₂ в атмосфере могут привести к глобальному потеплению, которое, по-видимому, в свою очередь, способствует более активной минерализации органического вещества в тундровых и торфяных почвах, что усиливает потери CO₂ и ускоряет темпы глобальных климатических изменений. До недавнего времени тундровые и различные заболоченные почвы, а также торфяники выступали в качестве мировых хранилищ почвенного углерода; особенно после отступления последних материковых ледников. Ожидаемые потери углерода тундровыми и болотными экосистемами во время глобального потепления при разных вариантах климатических сценариев изучались в лабораториях на монолитах, взятых из соответствующих почв, а также путей компьютерного моделирования. Мы знаем теперь, что в результате таяния арктических льдов вследствие глобального потепления климата будут иметь место абсолютные потери углерода из тундровых почв, оказавшихся в более теплых и влажных условиях, чем те, в которых почвы сформировались.

Современные исследования глобального цикла углерода включают во возможности более точные оценки запасов почвенного углерода и в частности, углерода антропогенных источников. Наиболее активное сведение лесов под сельскохозяйственные угодья в настоящее время происходит в тропиках, так что тропические почвы, по-видимому, оказываются основным источником ежегодных поступлений углерода в атмосферу (до 60 % от поступлений углерода за счет сжигания ископаемого топлива). Динамика и балансы почвенного органического вещества специально исследуются на ключевых участках с известными недавними изменениями видов использования территории прямыми и косвенными методами, в том числе путем изучения изменений изотопного состава углерода в почвенном органическом веществе, например, при смене естественной растительности сельскохозяйственными культурами (рис. 4).

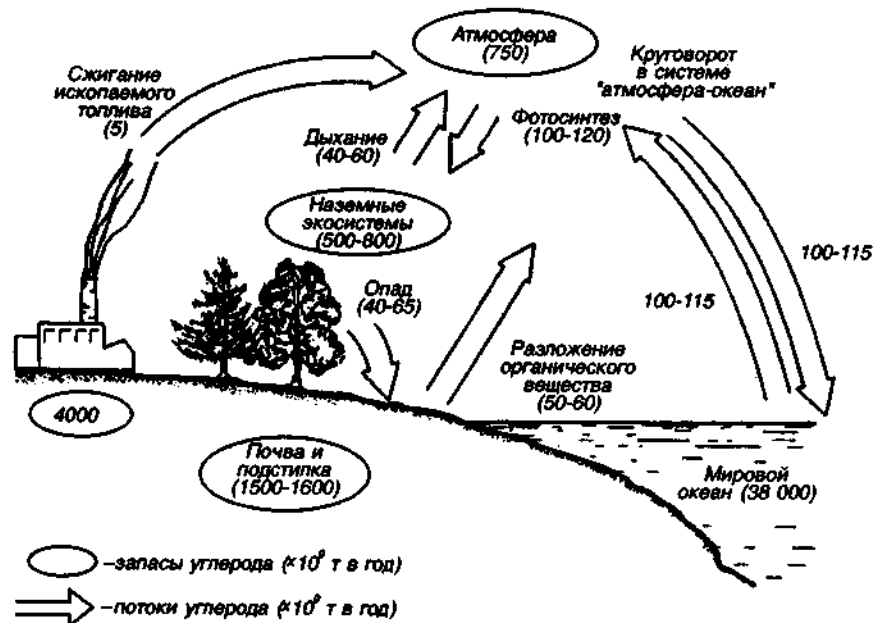


Рис. 4. Глобальный цикл углерода

Оксиды углерода и газообразные углеводороды поступают в атмосферу как за счет промышленных предприятий и коммунального хозяйства, так и за счет эмиссии этих соединений целинными и пахотными почвами.

Эмиссия CO_2 из почвы в атмосферу колеблется очень сильно в зависимости от особенностей почв и климатических условий, в том числе от содержания органического вещества в почве, влажности, температуры. Скорость выделения CO_2 растет с температурой и, согласно ряду исследований, по экспоненциальной зависимости. Показано, что из некоторых японских почв скорость выделения CO_2 достигала 3 г (в пересчете на углерод в сутки с площади 1 м²). Для некоторых почв тропических лесов Южной Америки найдены уровни порядка $1,5 \cdot 10^{14}$ молекул/(см² · с).

Наибольшая эмиссия CO_2 при прочих равных условиях характерна для тропических почв. Балансовые расчеты показали, что в тропических почвах значительная (если не преобладающая) часть выделяющегося CO_2 обусловлена корневыми выделениями, а меньшая часть — разложением органического вещества.

Известно, что уровень содержания CO_2 , обычный для атмосферы,

т. е. около 0,03 % (по объему), не обеспечивает максимальную продуктивность зеленых растений. Положительное влияние на развитие корней и на прирост наземной биомассы оказывает, по данным К. Кубисны, увеличение концентрации CO_2 до 2 %, однако при содержании CO_2 около 8 % уже наблюдается ингибирующий эффект. Таким образом, некоторое дополнительное поступление CO_2 в атмосферу может играть положительную роль, но все же большую экологическую опасность при этом представляет «парниковый» эффект.

«Парниковый» эффект. Эмиссия в атмосферу многих газов: CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , оксидов азота, фреонов — приводит к появлению «парникового» эффекта.

Механизм возникновения «парникового» эффекта чрезвычайно прост. Обычное солнечное излучение при безоблачной погоде и чистой атмосфере сравнительно легко достигает поверхности Земли, поглощается поверхностью почвы, растительностью, постройками и т. д. Нагретые поверхности отдают тепловую энергию снова в атмосферу, но уже в виде длинноволнового излучения в соответствии с законом Вина, согласно которому частота излучения с максимальной интенсивностью V_{max} прямо пропорциональна абсолютной температуре T : $V_{\text{max}} = bT$, где b — константа.

Максимум излучения в солнечном спектре лежит в желто-зеленой области видимого интервала длин волн. Эта область практически не поглощается атмосферными газами N_2 , O_2 , CO_2 , H_2O и др., но температура нагретых поверхностей на Земле много ниже температуры поверхности Солнца. Поэтому максимум излучения с поверхности Земли в соответствии с законом Вина приходится уже на инфракрасную часть спектра.

В ближнем инфракрасном диапазоне это излучение интенсивно поглощается молекулами CO_2 , CO , CH_4 , C_2H_6 , N_2O , имеющими интенсивные полосы поглощения в интервалах длин волн 2—5 нм. В результате инфракрасное излучение Земли не рассеивается в космическом пространстве, а расходуется на повышение интенсивности теплового движения молекул в атмосфере, что и вызывает общее повышение температуры. Для предупреждения или полного исключения поступления в атмосферу оксидов углерода и серы, снижения «парникового» эффекта и кислотных выпадений предлагались в разные времена своеобразные проекты, часть из которых пока имеют оттенок научной фантастики. Так, предложен способ складирования CO_2 в твердом или жидком состоянии в глубоких отработанных шахтах. Там же складировались и твердые оксиды серы. Принципиально такая схема, видимо, осуществима, но условия ее реализации и стоимость пока не позволяют надеяться на осуществление в ближайшее время. Складированные жидкие или твердые оксиды можно при этом утилизировать, используя, в частности, для перевода CO_2 в биомассу.

Оксид углерода (II). Одним из наиболее токсичных веществ, за-

грязняющих атмосферу, является оксид углерода CO, который активно взаимодействует с гемоглобином крови и уже при очень низкой концентрации снижает ее способность переносить кислород. Содержание CO в воздухе около 0,01 % (по объему) вызывает головную боль, снижение умственной деятельности и расстройство ряда физиологических функций организма.

Основную массу глобальных выбросов CO дают двигатели внутреннего сгорания, а следовательно, промышленно развитые регионы: 94,5 % техногенного CO выбрасывается в атмосферу в северном полушарии, причем 81 % этого количества приходится на страны Северной Америки и Западной Европы, в том числе около 50 % мирового выброса CO приходится на США.

Оксид углерода (II) — химически довольно инертный газ: в тропосфере он очень медленно окисляется кислородом и озоном воздуха. Оценки продолжительности пребывания CO в атмосфере весьма разноречивы — от одного месяца до пяти лет, и поэтому трудно составить четкие представления о круговороте CO в природе.

Оксид углерода CO может продуцироваться в почвах, причем и небиологическим путем. Экспериментально установлено выделение CO за счет обычных в почвах фенольных соединений, содержащих группы OCH_3 или OH в *орто*- или *пара*-положении по отношению к первой гидроксильной группе. Общий баланс продуцирования небиологического CO и его окисления микроорганизмами зависит от конкретных экологических условий и в первую очередь от влажности и значения pH. Так, из аридных почв небиологический CO выделяется непосредственно в атмосферу, вызывая локальное увеличение концентрации CO. Но в глобальном масштабе преобладают, видимо, процессы окисления CO; по ряду данных, окисление CO микроорганизмами достигает величин порядка 190—580 Тг/год, тогда как эмиссия небиологического CO не превышает, видимо, 30 Тг/год (Тг — террограмм, или 10^{12} г).

Следует подчеркнуть, что конечным продуктом сгорания всех видов топлива, разложения всех видов органического вещества, доокисления CO и ряда других процессов, протекающих при участии углерода и его соединений, является диоксид углерода CO_2 . От других газообразных техногенных выбросов CO_2 отличается тем, что в естественных условиях он продуцируется в огромных количествах и его круговорот в биосфере является одним из основополагающих процессов массо- и энергообмена в природе и поддержания жизни на Земле. Сам по себе диоксид углерода не является токсикантом, однако в XX в. его среднепланетная концентрация в воздухе стала ежегодно повышаться на 0,8—1,5 мг/кг. Это вызвано сжиганием горючих ископаемых ($\sim 5 \cdot 10^9$ т/год в пересчете на углерод), использованием сельскохозяйственного сырья и древесины ($\sim 5 \cdot 10^9$ т/год), что эквивалентно ежегодному поступлению в атмосферу $(30\text{—}42) \cdot 10^9$ т CO_2 .

Содержание диоксида углерода в воздухе существенно повышается за счет вырубки лесов, ускоренной минерализации гумуса обрабатываемых почв, осушаемых болот и торфяников. Процессы, ведущие к повышению концентрации CO_2 в атмосфере, имеют тенденцию к усилению (рис. 5), что вызывает серьезные опасения относительно возможных последствий этого явления.

Углеводороды. К числу глобальных загрязнений биосферы следует отнести ее загрязнение углеводородами, 95 % выбросов которых также приходится на северное полушарие.

Почти не представляя опасности как самостоятельные загрязняющие вещества воздушной среды (за исключением высоких концентраций — до 10 частей на миллион и более), углеводороды обуславливают мощность и плотность фотохимического смога. При этом в результате фотохимических реакций углеводороды образуют весьма токсичные продукты: альдегиды, кетоны.

Метан и другие низшие алканы, такие, как этан, пропан, накапливаясь в атмосфере, влекут за собой постепенное повышение средней температуры, что является следствием «парникового» эффекта.

Все участвующие в формировании «парникового» эффекта газы могут быть как природного (естественного), так и антропогенного происхождения. Углеводороды до сих пор поступают в атмосферу преимущественно как продукт биологических процессов; считается, например, что до 80 % поступающего в атмосферу метана CH_4 образуется биологическим путем. Однако надо иметь в виду, что человеческая деятельность, направленная на увеличение площадей орошаемых и затопляемых почв и развитие животноводства, может расширять масштабы и интенсифицировать эти процессы.

Метан CH_4 образуется преимущественно в болотных и затопляемых почвах рисовых полей (рисовые почвы), частично в любых почвах после орошения и даже в автоморфных почвах нормального увлажнения. По расчетам ряда авторов, эмиссия метана из затопляемых рисовых почв достигает от 80—90 до 180—200 Тг/год. Конечно, такие расчеты могут быть только ориентировочными, поскольку эмиссия любых газов, в том числе метана, зависит от температуры, времени года и времени суток, уровня содержания в почвах органического

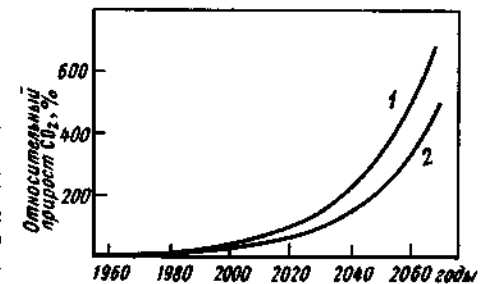


Рис. 5. Предполагаемая тенденция роста концентрации CO_2 в атмосфере (Ковда, 1976):

1 — с прекращением роста растений;
2 — с нормальным ростом растений

вещества, внесения органических удобрений, окислительно-восстановительного потенциала почв. Метанобактерии образуют метан только в восстановительной среде, причем в качестве субстратов они используют сравнительно небольшое число простых соединений: метанол, формальдегид, ацетат и некоторые другие.

Метан устойчив в восстановительной среде, но при доступе кислорода и повышении окислительных потенциалов он уже в почве может окисляться метанотрофами с образованием CO_2 и H_2O .

Из рисовых почв до 90 % всего метана выделяется в атмосферу путем транспорта его растениями; около 10 % CH_4 преодолевает слой воды на рисовых чеках в форме газовых микропузырьков и менее 1 % — диффузией через слой воды, так как растворимость метана в воде невелика и составляет при обычных условиях — 2—5 мг в 100 мл. Из почв, занятых под рисом, в атмосферу выделяется лишь небольшая часть всего метана — порядка 4—10 %, остальная часть вторично используется микробным населением почвы. Эмиссия CH_4 из почв тропических лесов считается сравнительно небольшой, не более 4—5 % от общего объема круговорота метана в атмосфере.

Другим источником метана могут быть животноводческие фермы, так как CH_4 самопроизвольно выделяется в навозохранилищах. По некоторым данным, жвачные животные выделяют в атмосферу до 15 % всего метана.

Сельское хозяйство и климат всегда были неразрывно связаны. Возможное глобальное повышение температуры в новом столетии и последующие изменения в распределении осадков неизбежно скажутся на сельскохозяйственном производстве и демографической ситуации. Грядущие климатические изменения могут быть вызваны ростом концентрации некоторых газов в атмосфере, таких, как диоксид углерода CO_2 , метан CH_4 и закись азота N_2O . На основании ряда компьютерных моделей разработаны прогнозы увеличения роли эмиссии N_2O и CH_4 в будущих глобальных изменениях. Около 70 % CH_4 и 90 % N_2O поступают в атмосферу из почв. Почвы, вместе с тем, могут быть и хранилищем этих газов, поэтому соотношение между обеими функциями почвы (эмиссия и связывание газов) имеет существенное значение для определения стратегии улучшения использования земель, когда одновременно стимулируется как продукция газов, так и их поглощение почвой.

2.6. СЕЛЕН

Селен относится к числу микроэлементов, его содержание в земной коре составляет около $6 \cdot 10^{-5} \%$. В обедненных селеном почвах оно понижается до $(1...2) \cdot 10^{-6}$, а в обогащенных повышается до $(1...2) \cdot 10^{-4} \%$. В малых количествах селен необходим живым организмам, но на

почвах, обогащенных Se, растительность нередко оказывается токсичной для животных. В природе встречаются как области пониженного содержания селена, так и области его повышенной концентрации.

В химическом отношении селен является аналогом серы, находясь в главной подгруппе VI группы элементов. Для селена характерны степени окисления — 2, +4, +6; он образует диоксид SeO_2 и триоксид SeO_3 , соответственно селенистую H_2SeO_3 и селеновую кислоты H_2SeO_4 (или — селениты и селенаты). Селенистая кислота слабая, ее константы диссоциации: $K_1 = 2 \cdot 10^{-3}$ и $K_2 = 5 \cdot 10^{-9}$. Селеновая кислота сильная, степень ее диссоциации близка к степени диссоциации серной кислоты. Селениты щелочных металлов хорошо растворимы, другие селениты имеют низкую растворимость. Селенаты, как правило, хорошо растворимы в воде. Для содержания селенатов в воде установлен ПДК — 2 мг/м³ в расчете на селен. Соли слабой селеноводородной кислоты H_2Se — селениды — сходны по свойствам с сульфидами.

Для селена характерно также образование селеноорганических соединений, содержащих связь Se — C; в их числе различают следующие основные классы:

- 1) селенолы;
- 2) селениды;
- 3) селенониевые соединения;
- 4) селеноальдегиды и селенокетоны;
- 5) моно- и диселенокарбоновые кислоты;
- 6) селеносодержащие аминокислоты;
- 7) гетероциклические соединения селена.

В биосфере встречаются немногие из них. Допускается вероятным присутствие в почве элементарного селена.

В природе соединения селена могут поступать в атмосферу вследствие вулканической деятельности; летучие соединения продуцируются также почвенными микроорганизмами, особенно грибами в кислородной среде, а также люцерной и селено-аккумулирующими растениями, такими как астрагалы. В числе летучих соединений селена известны диметилселенид и диметилдиселенид. Значительные количества селена поступают в атмосферу техногенным путем — при сжигании различных видов топлива, особенно угля.

Из атмосферы селен вновь возвращается на земную поверхность с осадками, а также в виде твердых пылевых выпадений. О роли атмосферных выпадений свидетельствуют исследования шведских ученых. Было установлено, что гумусовые слои типа «мор» (или грубый гумус) в лесах Швеции содержат селена от 150 до 2000 мг/кг при среднем содержании порядка 600 мг/кг. При этом с севера на юг концентрация нарастает в 2,4 раза, а с востока на запад — в 2 раза. Корреляция содержания селена и выпадения серы с осадками указывает, что большая часть селена в слоях «мор» обусловлена атмосферными выпадениями. Главные факторы, влияющие на концентрацию селена в этих

случаях: количество осадков, близость к индустриальным источникам селена, расстояние от моря.

Диапазон концентраций селена в почвах велик. Например, содержание селена в пахотном слое почв Финляндии в среднем равно 0,290 мг/кг при колебаниях от 0,050 до 0,633 мг/кг, причем наивысшее содержание (1,28 мг/кг) найдено в органогенной почве. В то же время в некоторых сланцах штата Вайоминг (США) содержание селена достигает 277 мг/кг. Почвы, развитые на таких сланцах, содержат большие количества селена; в таких районах обогащены селеном и природные воды. Так, в грунтовых водах сланцевых отложений в Калифорнии были найдены концентрации селена от 58 до 3700 мкг/л.

Содержание селена в почвах обусловлено главным образом материнской породой и климатическими особенностями региона. В гумидных и семигумидных регионах соединения селена, как и серы, обычно выщелачиваются из почвы и поэтому токсичные уровни накопления селена обнаруживаются преимущественно в аридных и семиаридных условиях. Национальный подкомитет США по селену разделил все почвы по содержанию селена на три класса:

- 1) почвы с токсичными уровнями содержания селена (карбонатные, щелочные почвы, в которых селен находится в форме селенатов);
- 2) почвы не токсичные по селену (кислые почвы, обогащенные железом и содержащие селен в количествах 1–15 мг/кг);
- 3) почвы с низким содержанием селена (почвы на изверженных породах и молодых вулканических отложениях).

Растения очень сильно различаются по способности накапливать селен. Большая группа растений одинаково хорошо растет как на обычных почвах, так и на богатых селеном, и они накапливают селен в количествах порядка $n \cdot 10^3$ мг/кг (например, некоторые виды астрала). Вторая группа растений накапливает селен до $n \cdot 10^2$ мг/кг. Третья группа — это растения, обычно не накапливающие более 50 мг/кг селена (злаки, травы, некоторые древесные породы).

Содержание соединений селена в биосфере и его миграция обусловлены рядом факторов:

- 1) окислительно-восстановительные условия и pH, от которых зависят формы минеральных и частично органических соединений селена;
- 2) деятельность микроорганизмов и высших растений, накапливающих селен или трансформирующих его соединения в летучие органические формы;
- 3) адсорбция, влияющая на закрепление соединений селена в почвах и породах;
- 4) миграция с водными потоками, включающая выщелачивание в

гумидных ландшафтах и аккумуляцию при соленакоплении в аридных областях.

Анализ диаграммы растворимости показывает, что в интенсивно окислительной среде ($pe + pH > 15,0$) преобладает SeO_4^{2-} как в кислых, так и в щелочных почвах (рис. 6). При $pe + pH = 7,5–15,0$ наибольшее значение имеют как $HSeO_3^-$, так и SeO_3^{2-} , но $HSeO_3^-$ должен преобладать в кислых почвах, а SeO_3^{2-} — в щелочных. В интенсивно восстановительной среде ($pe + pH$ менее 7,5) должен преобладать H_2Se , и только в очень сильноокислой среде может быть значительным вклад H_2Se в общую концентрацию селена в растворе. Анион Se^{2-} присутствует в очень малых количествах и не имеет существенного значения для большинства почв (рис. 7).

В биосферных циклах селена большое значение имеет трансформация нелетучих соединений селена в летучие продукты. Это позволяет использовать микробиологическое образование алкилселенидов для

Рис. 6. Формы селена в растворе как функция pH и pe

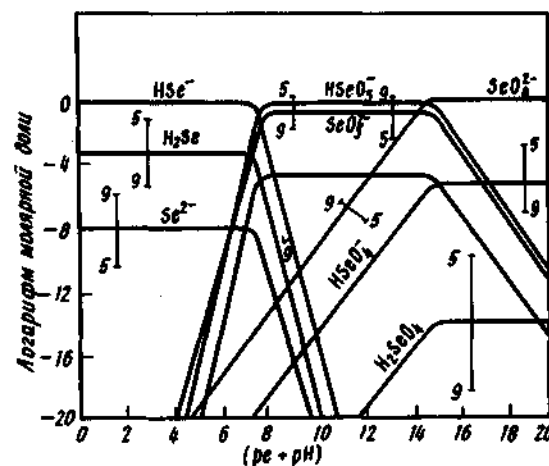
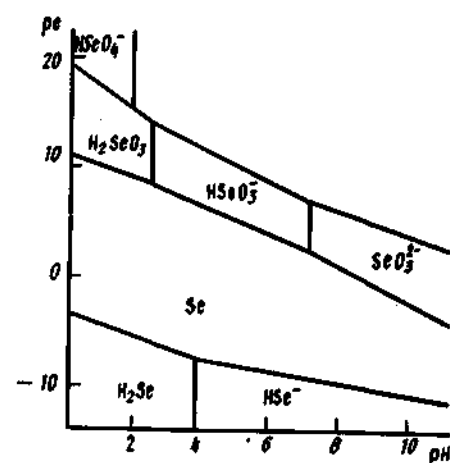


Рис. 7. Влияние окислительного потенциала на формы селена в растворе

регулирования подвижности и токсичности соединений селена в почвах. Опытами установлено, что летучие соединения селена, выделяющиеся из почв, представлены главным образом диметилселенидом, диметилдиселенидом и, возможно, диметилселеноном. Интенсификация превращения соединений селена в летучие метилселениды достигается обогащением почвы соединениями углерода, причем наиболее эффективны в этом отношении

пектин, листья кукурузы, крахмал. Целлюлоза почти не влияет на этот процесс, а осадки сточных вод даже оказывают некоторое ингибирующее влияние. Неодинаково влияют и микроэлементы: Mo, Hg, Pb. Cu ингибировали выделение селена, Co, Ni, Zn увеличивали выделение его в 2,5 раза. Это показывает возможность управления процессом образования летучих алкилселенидов, в том числе для снижения уровня концентрации селена в тех почвах, где этот уровень превышает ПДК.

2.7. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

Особое значение приобрело загрязнение биосферы группой поллютантов, получивших общее название «тяжелые металлы» (ТМ). К ним относят более 40 химических элементов периодической системы Д.И. Менделеева с атомными массами свыше 50 а. е. м. Иногда тяжелыми металлами называют элементы, которые имеют плотность более 7—8 тыс. кг/м³ (кроме благородных и редких). Оба определения условны и перечни тяжелых металлов по этим формальным признакам не совпадают. И хотя термин «тяжелые металлы» неудачен, им приходится пользоваться, так как он прочно вошел в экологическую литературу. Группа элементов, обозначаемых ТМ, активно участвует в биологических процессах, многие из них входят в состав ферментов. Набор тяжелых металлов во многом совпадает с перечнем «микроэлементов». К микроэлементам относят химические элементы, обязательные (обязательные) для растительных и живых организмов (по А.П. Виноградову), содержание которых измеряется величинами порядка $n \cdot 10^{-2} - n \cdot 10^{-5} \%$. Также их называют «следовые», «малые», «редкие», «рассеянные» (В.И. Вернадский, Ф. Кларк, В. Гольдшмидт, А.Е. Ферсман). Большинство микроэлементов выполняет в живых организмах функции инициаторов и активаторов биохимических процессов. В число микроэлементов входят и многие неметаллы.

Районы, в которых концентрация химических элементов (соединений) в силу природных причин оказывается выше или ниже оптимального уровня, называют, по Виноградову, *биогеохимическими провинциями*. Формирование биогеохимических провинций обусловлено особенностями почвообразующих пород, почвообразовательного процесса, а также присутствием рудных аномалий. При загрязнении биосферы происходит образование техногенных аномалий, в которых содержание элементов превышает в 10 раз и более так называемое *фоновое* (или среднестатистическое содержание в незагрязненных ландшафтах). Техногенные геохимические аномалии подразделяют, по А.И. Перельману, на три типа:

- 1) глобальные, охватывающие весь земной шар;
- 2) региональные, охватывающие части материка, страны, области;

3) локальные, радиусом до нескольких десятков километров и связанные с определенным источником загрязнения.

К числу тяжелых металлов относят хром, марганец, железо, кобальт, никель, медь, цинк, галлий, германий, молибден, кадмий, олово, уран, вольфрам, ртуть, таллий, свинец, висмут. Употребляемый иногда термин «токсические элементы» неудачен, так как любые элементы и их соединения могут стать токсичными для живых организмов при определенной концентрации и условиях окружающей среды.

Главным природным источником тяжелых металлов являются породы (магматические и осадочные) и породообразующие минералы. Многие минералы в виде высокодисперсных частиц включаются в качестве акцессорных (микропримеси) в массу горных пород. Примером таких минералов являются минералы титана (брукит, ильменит, анатас), хрома (FeCr₂O₄). Породообразующие минералы содержат также рассеянные элементы в качестве изоморфных примесей в структуре кристаллических решеток, замещая макроэлементы с близким ионным радиусом. Так, К может быть замещен на Sr, Pb, В; Na — на Cd, Mn, Sr, Bi; Mg — на Ni, Co, Zn, Sb, Sn, Pb, Mn; Fe — на Cd, Mn, Sr, Bi (по В.А. Ковде, 1985). Многие элементы поступают в биосферу с космической и метеоритной пылью, с вулканическими газами, горячими источниками, газовыми струями.

Поступление тяжелых металлов в биосферу вследствие техногенного рассеяния осуществляется разнообразными путями. Важнейшим из них является выброс при высокотемпературных процессах (черная и цветная металлургия, обжиг цементного сырья, сжигание минерального топлива). Кроме того, источником загрязнения биоценозов могут служить орошение водами с повышенным содержанием тяжелых металлов, внесение осадков бытовых сточных вод в почвы в качестве удобрения, вторичное загрязнение вследствие выноса тяжелых металлов из отходов рудников или металлургических предприятий водными или воздушными потоками, поступление больших количеств тяжелых металлов при постоянном внесении высоких доз органических, минеральных удобрений и пестицидов, содержащих тяжелые металлы (табл. 31).

Фазовый состав тяжелых металлов в промышленных выбросах, их дальнейшая трансформация. Несмотря на значительное разнообразие соединений тяжелых металлов, поступающих в почву из окружающей среды, фазовый состав элементов в составе газопылевых выбросов предприятий цветной металлургии довольно однотипен — они представлены преимущественно оксидами. Количество сульфидов и водорастворимых фракций тяжелых металлов сравнительно невелико (табл. 32).

Таблица 31. Сельскохозяйственные источники загрязнения почв различными элементами (по А. Кабата-Пендас, Х. Пендас)

Элемент	Поступление поллютантов, мг/кг сухой массы					
	при орошении сточными водами	с фосфатными удобрениями	с известью	с азотными удобрениями	с органическими удобрениями	с пестицидами, %
As	2—26	2—1200	0,1—24,0	2,2—120	3—25	22—60
Cd	2—1500	0,1—170	0,04—0,1	0,05—8,5	0,3—0,8	—
Co	2—260	1—12	0,4—3,0	5,4—12	0,3—24	—
Cr	20—40 600	66—245	10—15	3,2—19	5,2—55	—
Cu	50—3300	1—300	2—125	1—15	2—60	12—50
F	2—740	8500—38 000	300	—	7	18—45
Hg	0,1—55	0,01—1,2	0,05	0,3—2,9	0,09—0,2	0,8—42
Mn	60—3900	40—2000	40—1200	—	30—550	—
Mo	1—40	0,1—60	0,1—15	1—7	0,05—3	—
Ni	16—5300	7—38	10—20	7—34	7,8—30	—
Pb	50—3000	7—225	20—1250	2—27	6,6—15	60
Se	2—9	0,5—25	0,08—0,1	—	2,4	—
Sn	40—700	3—19	0,5—4,0	1,4—16,0	3,8	—
Zn	700—49 000	50—1450	10—450	1—42	15—250	1,3—25

Таблица 32. Фазовый состав соединений тяжелых металлов в пыли, взятой с фильтров тонкой очистки свинцового завода (по В.С. Горбатову)

Форма соединений	Zn		Pb		Cd	
	мг/г	%	мг/г	%	мг/г	%
Общее содержание тяжелых металлов	232	100	335	100	21,6	100
В том числе в составе:						
оксидов	200	86,2	295	88,0	15,4	71,3
сульфидов	18	7,8	29	8,7	0,4	1,8
водорастворимой фракции	3	1,3	0	0	5,8	26,9
остаток	11	4,7	11	3,3	0	0

Первым этапом трансформации оксидов тяжелых металлов в почвах является взаимодействие их с почвенным раствором и его компонентами. Даже в такой простой системе, как вода, находящаяся в равновесии с CO_2 атмосферного воздуха, оксиды тяжелых металлов подвергаются изменениям и существенно различаются по своей устойчивости. Оксид цинка — наиболее стабилен и менее растворим по сравнению с оксидами свинца и кадмия. Его растворимость в диапазоне pH 4—8 более чем в 100 раз ниже, чем растворимость PbO , и почти в 10 000 раз ниже CdO . В отличие от оксида цинка оксиды свинца и кадмия неустойчивы в воде и преобразуются в гидроксид и (или) карбонат (гидрокарбонат) свинца и карбонат кадмия.

Парциальное давление CO_2 в почвенном воздухе во много раз превышает таковое в атмосфере и поэтому в почве преобладают более устойчивые гидрокарбонаты и карбонаты цинка и свинца. Следующими реакциями после растворения неустойчивых оксидов являются катионный обмен и специфическая адсорбция. Реакции адсорбции и катионного обмена могут быть описаны уравнениями Фрейндлиха, Ленгмюра и закона действующих масс.

Ионы тяжелых металлов способны специфически адсорбироваться почвами с образованием относительно прочных связей координационного типа с некоторыми поверхностными функциональными группами. Так, при взаимодействии ионов тяжелых металлов с поверхностными OH-группами алюмосиликатов или гидроксида алюминия возможно образование следующих соединений:



где M^{z+} — ион металла.

Специфическая адсорбция более избирательна, чем неспецифическая, и зависит как от свойств сорбируемых ионов, так и от природы поверхностных функциональных групп, поэтому тяжелые металлы энергично адсорбируются почвами из растворов. Механизм специфического поглощения более свойствен свинцу, чем цинку и кадмию. Коэффициенты селективности, рассчитанные для обменной реакции катионов тяжелых металлов с поглощенным кальцием, подтверждают преимущественное поглощение тяжелых металлов по сравнению с кальцием, а в ряду тяжелых металлов селективность адсорбции свинца более чем в 1000 раз выше, чем цинка и кадмия (табл. 33). Таким образом, процесс трансформации поступивших в почву в процессе техногенеза тяжелых металлов включает следующие стадии:

- 1) преобразование оксидов тяжелых металлов в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты);
- 2) растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) тяжелых металлов и адсорбция соответствующих катионов тяжелых металлов твердыми фазами почвы;
- 3) образование фосфатов тяжелых металлов и их соединений с органическими веществами почвы.

Железо. Железо, по геохимической классификации Гольдшмидта, относится к числу сидерофильных элементов (типичных металлов), имеющих химическое сродство к углероду (с образованием карбонатов), к фосфору (фосфатов), к сере и кремнию (сульфатов, сульфидов),

силикатов). Помимо железа к сидерофильным элементам относят кобальт, никель, молибден, технеций, рутений, родий, осмий, иридий и платину.

Таблица 33. Коэффициенты селективности (K) пар катионов «тяжелый металл — Ca^{2+} » (по В.С. Горбатову)

Концентрация тяжелых металлов, мкг/мл	$K(\text{Zn}-\text{Ca})$	$K(\text{Cd}-\text{Ca})$	$K(\text{Pb}-\text{Ca})$
1	7,5	6,5	—
2	4,6	3,9	—
5	3,9	3,4	—
10	1,4	1,4	2148
20	0,75	0,84	1778
50	—	—	1581
200	—	—	247
1000	—	—	2,7

При окислительном выветривании и почвообразовании образуются и накапливаются в биосфере минералы железа (III), преимущественно оксиды и гидроксиды, слабо растворимые и геохимически относительно инертные. В почвах обнаружены многие минералы железа (II) и железа (III), в том числе оксиды: гематит Fe_2O_3 , магнетит $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$; маггемит Fe_2O_3 ; гидроксиды: гетит FeOOH , лимонит $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; сульфиды; кислые железистые минералы: ярозит $[\text{NaKFe}_6(\text{OH})_{12}(\text{SO}_4)_4]$, феронатрит $[\text{Na}_3\text{Fe}(\text{SO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$, фосфаты, силикаты, арсенаты железа, органожелезистые соединения, аморфные осадки гидроксидов.

Различные соединения железа играют существенную и весьма сложную роль в почвенных процессах в связи со способностью элемента менять степень окисления с образованием соединений различной растворимости, окисленности, подвижности. Железо в очень высокой степени вовлечено в антропогенную деятельность, оно отличается настолько высокой технофильностью, что нередко говорят о современном «ожелезнении» биосферы. В техносферу в процессе антропогенной деятельности вовлечено более 10 млрд т железа, 60 % которого рассеяно в пространстве.

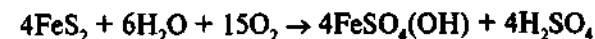
Почвенно-геохимическая судьба соединений железа обусловлена кислотно-основными, окислительно-восстановительными условиями, аэрированностью и увлажненностью почвы, микробиологической активностью. Восстановление железа (и марганца) происходит при окислительно-восстановительном потенциале E_h ниже +300 мВ. В автоморфных почвах, как правило, преобладают соединения железа (III) при значениях E_h около +400 — +650 мВ; в гидроморфных почвах, если E_h опускается до +300 мВ, представлены либо обе формы железа, либо железо (II).

Биогеохимический цикл соединений железа и марганца представляется следующим. Выветривание и почвообразование сопровождаются десиликацией пород и потерей оснований, окислением соединений железа и марганца, образованием осадков оксидов и гидроксидов, относительно богатым обогащением элювия полутвердыми оксидами.

Во влажных субтропиках образуются кислые коры выветривания (красноземы, бокситы), обогащенные окисленными соединениями железа, марганца, а также титана и алюминия. В холодных гумидных ландшафтах соединения железа и марганца накапливаются лишь частично в иллювиальных горизонтах, в кислых бурых почвах, образуя нередко локальные скопления в форме кутан, оргштейнов, оргзандов. Эрозия и переотложение мелкоземного материала, содержащего оксиды и гидроксиды железа, приводят к образованию склонового делювия, пролювия, аллювия, формированию фераллитных и аллитных почв, обогащенных оксидами и гидроксидами железа, алюминия, марганца. Этот процесс осложняется растущей кислотностью среды, наличием органического вещества, анаэробизмом, деятельностью микроорганизмов. При развитии восстановительных процессов активизируется геохимическая миграция железа и марганца в виде хелатных соединений, гидрокарбонатов, сульфатов.

С водными потоками геохимически активные соединения железа, марганца интенсивно мигрируют, но при смене теплового, окислительно-восстановительного, кислотного-основного режимов, минерализации органического вещества (иными словами, при прохождении потоков через геохимические барьеры) соединения железа и марганца осаждаются и аккумулируются как в транзитных, так и в аккумулятивных ландшафтах. Выветривание, переувлажнение, кислотно-анаэробное почвообразование способствуют постоянному пополнению подвижных соединений железа и марганца в количестве до 800—820 кг/(га · год).

Аэрация восстановленных горизонтов почвы, различных отвалов, терриконов приводит к реакциям окисления; при этом присутствующие в таких материалах сульфиды железа преобразуются в сульфаты железа с одновременным образованием серной кислоты:



В таких средах значения pH могут опускаться до 2,5—3,0. Серная кислота разрушает карбонаты с образованием гипса, сульфатов магния и натрия. Периодическая смена окислительно-восстановительных условий среды приводит к декарбонизации почв, дальнейшему развитию устойчивой кислой среды с pH 4—2,5, причем соединения железа и марганца накапливаются в поверхностных горизонтах.

Гидроксиды и оксиды железа, марганца при образовании осадков легко захватывают и связывают никель, кобальт, медь, хром, ванадий,

мышьяк. Мелиоративные мероприятия изменяют условия миграции железа и марганца.

Свинец. В IV группе периодической системы особое значение имеет свинец вследствие высокой токсичности его соединений. Свинец ингибирует ферментативные реакции, вступая в химическое взаимодействие с белками и осажая их. Присутствие повышенных концентраций свинца в воздухе и продуктах питания представляет угрозу для здоровья человека.

В характеристике для биосферы условиях свинец представлен соединениями со степенями окисления свинца +2 и +4 (оксид PbO и диоксид свинца PbO_2). Более устойчивы и распространены в природе соединения $Pb(II)$. Наибольшее влияние на состав соединений свинца в почвах могут оказать анионы: CO_3^{2-} , OH^- , S^{2-} , PO_4^{3-} и SO_4^{2-} . Попадающий при химическом загрязнении в почву свинец сравнительно легко образует гидроксид при нейтральной или щелочной реакции. Если почва содержит растворимые фосфаты, тогда $Pb(OH)_2$ переходит постепенно в $Pb_3(PO_4)_2$ или другие труднорастворимые фосфаты, например плюмбогуммит $PbAl_2H(ОН)_6(PO_4)_2$. Эти соединения преимущественно определяют уровень содержания Pb в почвенных растворах, который в нейтральной среде близок к 10^{-8} моль/л.

Растворимость соединений свинца в диапазоне pH 8,5—11,0 и в восстановительных условиях при pH 2 низкая — менее 1 мг/л; в интервале pH 6—8 растворимость элемента является сложной функцией pH, концентрации CO_2 и соединений серы в воде.

Мировое производство свинца составляет $34 \cdot 10^6$ т в год и постоянно возрастает, причем выбросы свинца в атмосферу достигают $4,3 \cdot 10^6$ т в год и его антропогенное поступление значительно превышает природное. При сжигании нефти и бензина в окружающую среду поступает не менее 50 % всего антропогенного свинца, что является важной составляющей в глобальном цикле элемента. Автомобильные выхлопы дают около 50 % общего неорганического свинца, попадающего в организм человека. Другим важным источником антропогенного поступления свинца в окружающую среду является производство черных и цветных металлов, а также горнодобывающая промышленность. Существенное значение, особенно для морских и пресноводных систем, имеют атмосферные выбросы соединений Pb .

Показатель технофильности свинца очень высокий и уступает лишь углероду, хлору и золоту. Добыча, переработка, выплавка металла сопровождаются рассеиванием свинца в биосфере, причем часто в более активной, миграционноспособной форме, чем его природные соединения. Большая часть элемента находится в природе в рассеянном состоянии; он входит в состав более чем 200 минералов, и только три из них образуют промышленные запасы элемента: галенит PbS , англезит $PbSO_4$, церрусит $PbCO_3$. Свинец входит в состав многих породооб-

разующих минералов. Так, в калиевых полевых шпатах (ортоклаз и микроклин) содержится от 10 до 280 мг/кг свинца.

Ртуть. В соединениях ртуть может быть как двухзарядной, так и формально однозарядной; она характеризуется высоким потенциалом окисления и окислительным потенциалом, является химически стойким элементом. Одной из главных особенностей иона ртути является способность к образованию комплексных соединений с координационными числами от 2 до 8. Связь ртуть — лиганд во всех комплексах является ковалентной. Наиболее устойчивы комплексы с лигандами, содержащими атомы галогенов, углерода, азота, фосфора, серы. Ртуть образует также значительное число комплексов с органическими реагентами, характеризующихся высокой прочностью (8-меркаптохинолин, тиомочевина). Известны и ртутьорганические соединения типа R_2HgX или R_2Hg , обнаруженные в последнее время в различных компонентах биосферы — донных осадках, природных водах.

Ртуть встречается в природе как в самородном состоянии, так и в соединениях, образуя ртутные минералы: киноварь HgS , тиманит $HgSe$, живингстонит $HgS \cdot 2Sb_2S_3$, монтроидит HgO . Ртуть входит в качестве изоморфной или механической примеси в реальгар, антимонит, молибденит, пирит, пирротин, сфалерит. Среднее содержание ртути в каменном угле составляет $1 \cdot 10^{-6}$ %.

За геологическое время в биосферу в результате природных процессов (вулканическая деятельность, фумаролы) поступило около $1,6 \cdot 10^{10}$ т ртути. Около 0,1 % от этого количества остается в океанах в растворенном виде. Количество ртути, поступившее в окружающую среду в текущем столетии в результате антропогенной деятельности, почти в 10 раз превышает природное поступление и составляет 57 000 т. Круговорот ртути в природе представлен на рис. 8.

Хром. Хром отличается широким разнообразием состояний окисления (от +2 до +6) и способностью образовывать комплексные анионы и катионы, например $Cr(OH)^{2+}$, CrO_4^{2-} , CrO_3 . В природных соединениях он имеет степени окисления +3 и +6. Высокоокисленные формы хрома менее устойчивы, чем Cr^{3+} .

Главными источниками хрома в биосфере являются промышленные отходы (гальванические осадки, отходы кожевенных заводов и производств, где хром входит в состав пигментов и красителей), осадки сточных вод. Другими, менее важными, источниками загрязнения хромом являются воды из циркуляционных систем охлаждения, производства клея, средств для стирки белья. Источниками загрязнения являются также жидкие стоки кожевенных производств, красилен, отвалы шлаков при производстве феррохрома, хромовых сталей; некоторые фосфорные удобрения содержат хрома до 10^2 — 10^4 мг/кг.

Поступающий из антропогенных источников Cr^{6+} в пресных водах восстанавливается до Cr^{3+} , а затем сорбируется взвесью и донными

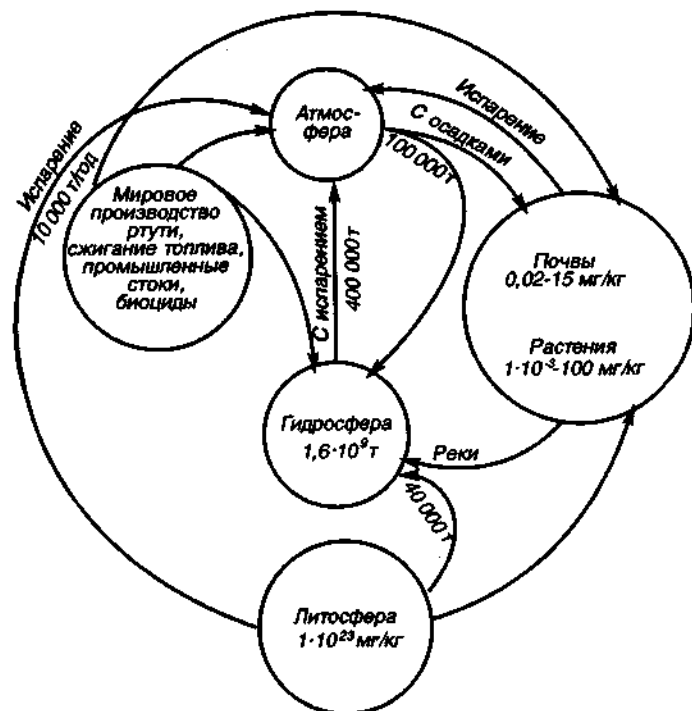


Рис. 8. Круговорот ртути в природе (по Jonasson, Boyle, 1972)

осадками. Поступление бытовых стоков в реки вызывает резкое падение содержания растворенного кислорода и образование сероводорода. Это в 2,5—3 раза снижает долю Cr^{6+} от общего содержания хрома в растворе.

Поскольку хром (III) в кислой среде инертен (выпадая почти полностью в осадок при pH 5,5), его соединения в почве весьма стабильны. Напротив, хром (VI) крайне нестабилен и легко мобилизуется в кислых и щелочных почвах. Снижение подвижности хрома в почвах может приводить к его дефициту в растениях.

Установлено, что известкование, а также применение органических веществ и соединений фосфора существенно снижает токсичность хроматов в загрязненных почвах. При загрязнении почв хромом (VI) подкисление, а затем применение восстанавливающих агентов (например, серы) используется для восстановления его до хрома (III), после чего проводится известкование для осаждения соединений $\text{Cr}(\text{III})$.

Поведение хрома зависит как от pH, так и от окислительно-восстановительного потенциала. Так, при одном и том же значении

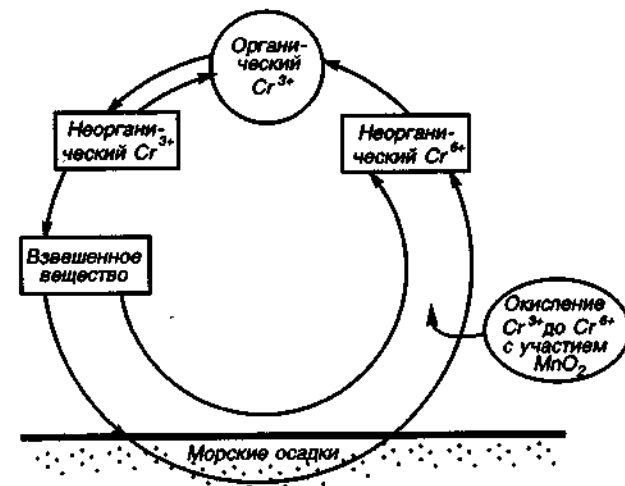


Рис. 9. Круговорот хрома в морской воде

$E_h = 500$ мВ в интервале pH > 5—7 преобладает $\text{Cr}(\text{III})$, а при pH 7 — $\text{Cr}(\text{VI})$. На поведение хрома существенное влияние оказывают органические вещества.

Биогеохимические циклы хрома подробно изучены на примере экосистем пресных и соленых водоемов. Два главных окислительных состояния хрома в природных водах — это Cr^{3+} и Cr^{6+} . В кислородсодержащих водах термодинамически устойчив Cr^{6+} . Однако Cr^{3+} благодаря кинетической стабильности может присутствовать в связанной с твердыми частицами форме. Условия взаимного перехода Cr^{3+} и Cr^{6+} близки к условиям природных вод. Cr^{6+} легко восстанавливается в присутствии Fe^{2+} , растворенных сульфидов и некоторых органических веществ, содержащих SH-группы. Cr^{3+} , напротив, быстро окисляется лишь при большом избытке MnO_2 и медленно — кислородом в условиях природных вод.

Исследования форм нахождения хрома в Тихом океане и Японском море показали, что хром присутствовал на 10—20 % в неорганической форме Cr^{3+} , на 25—40 % в форме Cr^{6+} и на 45—65 % в органических формах. Соотношения растворенной и взвешенной форм были 0,42 : 0,07 мкг/л (Тихий океан) и 0,42 : 0,08 мкг/л (Японское море). Однако вертикальное распределение Cr^{6+} в этих двух бассейнах оказалось различным: в Тихом океане концентрация хрома Cr^{6+} росла на глубине ≥ 1000 м, а в Японском море убывала. Отношение $\text{Cr}^{6+}/\text{Cr}^{3+}_{\text{неорг}}$ было около 2,7 в Тихом океане и 1,8 в Японском море. Это различие связано с присутствием сильного окислителя — диоксида марганца на

больших глубинах в Тихом океане и отсутствием его в Японском море. Для круговорота хрома в морской воде предложена модель, изображенная на рис. 9.

Случаев значительного загрязнения хромом поверхностных вод зафиксировано немного. Концентрации растворенного хрома в незагрязненных озерах и реках обычно колеблются в пределах 1—2 мкг/л, а в океане — 0,05—0,5 мкг/л. Более высокие значения (5—50 мкг/л) были обнаружены в некоторых крупных реках, протекающих через индустриальные районы. Это обычно связано со сбросами в них стоков крупных промышленных предприятий.

Установлено повышение уровня содержания хрома в донных осадках за счет антропогенных источников. Обогащение осадков коррелирует с источником поступления золы — от сжигания нефти, угля и древесины.

Относительно высокая скорость осаждения хрома в городах ведет к существенному загрязнению почв. Например, в Копенгагене (Дания) среднее содержание хрома в почве составляет 85 мг/кг, тогда как в штате Нью-Джерси (США) — 9,3 мг/кг. Высокая скорость поступления хрома в городах связана с повышенными концентрациями его в дождевых и поверхностных водах (27 мкг/л).

2.8. АРОМАТИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Ароматические соединения поступают в биосферу различными путями и их источниками служат промышленные предприятия, транспорт, бытовые стоки. Особое внимание, уделяемое ароматическим соединениям, в значительной степени вызвано их канцерогенными, свойствами. Собственно ароматические соединения (бензол, его гомологи и производные, фенолы), а также полициклические ароматические углеводороды (ПАУ) поступают в атмосферу в результате выбросов и отходов коксохимических заводов, некоторых химических заводов, выхлопов двигателей внутреннего сгорания, продуктов сжигания различных видов топлива. В стоках коксохимических заводов содержится и большое количество фенольных соединений. Грунтовые воды нередко загрязняются ПАУ за счет различных осадков сточных вод. Фенольными соединениями вообще представлена большая группа ксенобиотиков антропогенного происхождения.

Полициклические ароматические углеводороды. К настоящему времени накоплено довольно много материалов о содержании ПАУ в почвах, их устойчивости, темпах накопления в результате техногенных процессов. Изучены многие соединения, в том числе нафталин, антрацен, пирен, хризен, фенантрен, флуорантен, бензантрацен, бензпирен, коронен и др. Развитие промышленности и транспорта за последнее столетие резко увеличило содержание ПАУ в верхних гори-

зонтах почв. Например, в верхнем слое почвы Ротамстедской опытной станции (Великобритания), где единственным источником ПАУ могли быть только атмосферные выпадения, содержание ПАУ увеличилось с 1850 г. от 250—300 нг · г⁻¹ до 1700—1800 нг · г⁻¹ к 1985 г. — примерно в 6—7 раз. С наибольшей скоростью нарастало содержание бензфлуорантенов, флуорантена, пирена и бензпиренов.

Исследования верхних горизонтов ряда почв ФРГ и Швейцарии в 1970—1975 гг. выявили высокое содержание ПАУ. Всего было найдено и количественно определено шесть углеводородов: флуорантен, бенз(б)флуорантен, бенз(к)флуорантен, бензпирен, бензперилен и индопирен. В большинстве проб содержание бензпирена составляло от 2 до 50 мкг/кг, но в отдельных пробах оно превышало 1000 мкг/кг. Сумма ПАУ составляла от 50 до 500 мкг/кг, но в 13 пробах она превышала 500 мкг/кг, а в четырех была больше 3000 мкг/кг. Такое высокое содержание, несомненно, вызвано промышленным загрязнением. Диапазон содержаний бензпирена (в мкг/кг) составил: для США 90—1300, ФРГ 8—82, Франции 2—170, России 0,1—350, Исландии 0—785. Наибольшие значения связаны с близко расположенными городами, наименьшие свойственны удаленным лесным массивам.

Попадающие в почву и природные воды ПАУ могут мигрировать, связываться твердыми фазами и взвесями, трансформироваться в другие соединения. Из ароматических углеводородов только бензол может диффундировать в пористой почвенной среде в газообразной форме, но его коэффициенты диффузии невелики и при 20° С близки к $9 \cdot 10^{-6}$ м²/с.

Закономерности адсорбции ПАУ как неполярных гидрофобных соединений различными минеральными и органическими частицами полностью не изучены. Многие авторы показали, что для различных ПАУ адсорбция может быть описана уравнением Фрейндлиха, причем коэффициент $1/n \approx 1$, т. е. это линейная зависимость между количеством адсорбированного вещества и его равновесной концентрацией. Сорбционная способность в значительной мере зависит от уровня растворимости ароматического соединения.

Особое значение для оценки уровня опасности загрязнения природных сред ароматическими углеводородами имеет скорость их трансформации, разложения или потерь из водных и почвенных сред. Для оценки скорости потерь или устойчивости ПАУ в почве проводили специальные лабораторные опыты. Обычно это инкубационные опыты, когда к почве добавляют различные количества ПАУ (индивидуальных или в смеси), инкубируют при контролируемых температурах и влажности, а затем периодически определяют остаточные количества ПАУ в среде, используя любые подходящие методы.

Такого рода наблюдения не говорят однозначно об исчезновении ПАУ из почвы; возможна их частичная трансформация и частичная

адсорбция твердыми фазами. В последнем случае токсичность ПАУ снижается, но может происходить их постепенное накопление со временем и проявление токсичных эффектов при достижении определенного уровня содержания.

В числе механизмов разрушения ПАУ особенно важны два: трансформация конкретными видами микроорганизмов и фотохимическая деструкция. Старовойтов в 1975 г. показал, что в почвах, загрязненных нафталином, присутствуют бактерии рода *Pseudomonas*, которые могут использовать нафталин как единственный источник углерода. Катаболизм нафталина бактериями этой группы включает стадии последовательного образования сначала дигидро- и диоксинафталинов, затем через ряд промежуточных продуктов — салицилового альдегида и салициловой кислоты, а в конце цепи трансформации появляются фумаровая и пировиноградная кислоты.

Высокая устойчивость ПАУ обычно рассматривается как неблагоприятное свойство, поскольку по этой причине они длительно сохраняются в почвах. Ускорить трансформацию полициклических ароматических углеводородов, в частности бензпирена, удается при их облучении ультрафиолетовым светом с длиной волны около 300 нм или природным солнечным светом. ПАУ легко поглощают энергию электромагнитных колебаний и через 1,5 ч облучения количество бензпирена снижается на 50—60 %. Трансформация ускоряется в несколько раз в присутствии окислителей, например пероксида водорода. Эта реакция интересна еще и потому, что природные гуминовые вещества также быстро подвергаются деструкции при фотооблучении и для поверхностных слоев почвы, которые обычно наиболее сильно загрязнены ПАУ, такой процесс может иметь существенное значение.

Среди большого спектра соединений ароматической природы ПАУ наиболее устойчивы в почвах. Менее устойчивы, но способны образовывать в почвах устойчивые продукты их трансформации — анилин, индолы; наименее устойчивы фенолы и их производные, относящиеся к группе веществ, обладающих высокой фитотоксичностью.

Фенолы. Фенолы поступают в биоценозы также различными путями, в том числе — с промышленными стоками коксохимического производства, некоторых химических производств. Фенолы содержатся в осадках городских сточных вод и могут выщелачиваться оттуда атмосферными осадками, попадая с жидким стоком в почвы и водоемы. Скорость разложения фенолов в почвах довольно велика. По данным С.С. Медведева, при исходных дозах 500 мг/кг фенол не обнаруживался в почвах уже через 6 сут, крезолы — через 7—11 сут. Скорость трансформации составляет примерно 40—120 мг в сутки. Наиболее вероятные механизмы реакции разложения связаны с деятельностью

микроорганизмов; так, установлены реакции окисления, катализируемые фенолоксидазой.

По другим данным наибольшая скорость трансформации в почве найдена для *o*-крезола — 62 мг/(кг · сут), наименьшая — для пентахлорфенола (1,0 мг/кг · сут). Скорость разложения тесно связана с типом и положением заместителей в фенольном кольце: наиболее устойчивы вещества с заместителями в *meta*-положении по отношению к фенольному гидроксилу, а метильные производные менее устойчивы, чем хлорфенолы. Характерно, что менее токсичные фенолы разлагаются быстрее высокотоксичных, что прямо указывает на биологический характер процесса разложения. Продукты окисления могут связываться глинистыми минералами или инкорпорироваться гуминовыми веществами.

Аналогичные механизмы установлены и для большой группы ксенобиотиков, в том числе для пестицидов (особенно для производных фенолуксусной кислоты), хлоранилинов; сходным путем трансформируются феноксикилоты — ванилиновая и сиреневая. Например, установлено, что смесь диметилфенола и сиреневой кислоты в присутствии группы грибных ферментов (лакказы) образует ряд продуктов: димеры, тримеры и тетрамеры, включающие окисленные исходные вещества. Характерно, что такие продукты не образуют полимеров из-за блокирования концов димерных цепочек метильными и метоксильными группами.

Отсутствие фенолов в почве, которое обнаруживается по аналитическим данным, не всегда связано с их разложением или трансформацией. Как и для многих других органических соединений, возможна адсорбция фенолов глинистыми минералами, обратимая или необратимая, в частности в зависимости от характера алкильных заместителей в фенольном кольце и состава катионов, насыщающих глинистые минералы. Для большинства фенольных соединений сорбция (или хемосорбция) наиболее хорошо выражена для глин, насыщенных ионами железа, меньше сорбируют Al-глины, еще меньше — глины, насыщенные медью или ионами кальция.

Влияние поглощенных (обменных) катионов на сорбцию фенолов явно связано со способностью последних образовывать с катионами различных металлов комплексные соединения. Если в образовании таких соединений участвуют свободные катионы почвенного раствора, то могут возникать растворимые комплексы и в таком виде многие металлы, в том числе переходные (или тяжелые металлы), активно мигрируют в почвенном профиле и в ландшафте. Почва при этом освобождается от загрязнения тяжелыми металлами, хотя природные воды испытывают вторичное загрязнение. В этом также проявляется противоречивость многих почвенно-химических процессов.

2.9. НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ

Нефть представляет собой сложную смесь углеводородов и их производных; каждое из этих соединений может рассматриваться как самостоятельный токсикант. В ее составе обнаруживается свыше 1000 индивидуальных органических веществ, содержащих 83—87 % углерода, 12—14 % водорода, 0,5—6,0 % серы, 0,02—1,7 % азота и 0,005—3,6 % кислорода, и незначительная примесь минеральных соединений; зольность нефти не превышает 0,1 %. Основные характеристики нефти представлены в табл. 34.

Таблица 34. Классификация нефти по составу и свойствам (по А.Ф. Добрыню, 1985)

Свойства нефти	Классы нефти			
	ароматические нафтеновые	нафтеновые ароматические	метано-нафтенно-ароматические	метано-нафтенные
Плотность при 20° С, г/см ³	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

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

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

Нефть разных месторождений содержит одни и те же химические компоненты, но может различаться соотношением парафинов, циклопарафинов, ароматических и нафтенно-ароматических углеводородов. В жидких углеводородах нефти растворены смолисто-асфальтеновые высокомолекулярные соединения, содержащие до 88 % С, около 10 % Н и до 14 % гетероатомов.

Для оценки нефти как загрязняющего вещества природной среды предложено использовать следующие признаки: содержание легких фракций ($t_{\text{кип}} < 200^\circ \text{C}$); содержание парафинов; содержание серы.

Легкие фракции обладают повышенной токсичностью для живых организмов, но их высокая испаряемость способствует быстрому самоочищению природной среды. Напротив, парафины не оказывают

сильного токсического воздействия на почвенную биоту или планктон и бентос морей и океанов, но благодаря высокой температуре отвердевания существенно влияют на физические свойства почвы. Содержание серы свидетельствует о степени опасности сероводородного загрязнения почв и поверхностных вод.

При попадании в водную среду нефть разливается по поверхности воды тонким, зачастую мономолекулярным слоем и образует нефтяное пятно, захватывающее в зависимости от масштабов выброса пространство в десятки, сотни и тысячи квадратных километров. В результате физических, химических и биологических процессов, протекающих под воздействием воды и солнечных лучей, нефтяные углеводороды постепенно утрачивают свои первоначальные индивидуальные свойства. Поэтому привнос в водную среду сырой нефти, ее отдельных компонентов и продуктов нефтепереработки принято рассматривать как единую категорию нефтяных загрязнений. Перемещаясь по поверхности океана под воздействием ветра, течений, приливов и отливов, нефть растворяется, осаждается, подвергается фотолизу и биологическому разложению. Ее состав постоянно меняется вследствие разложения и трансформации отдельных компонентов. В результате наблюдений установлено, что в течение нескольких дней до 25 % нефтяного пятна исчезает вследствие испарения и растворения низкомолекулярных фракций, причем ароматические углеводороды растворяются быстрее, чем парафины с открытыми цепями.

Ультрафиолетовая составляющая солнечной радиации существенно ускоряет деструкцию компонентов нефти, однако с экологической точки зрения этот процесс опасен из-за образования продуктов распада, как правило, сильно токсичных для гидробионтов. После испарения наиболее летучих компонентов процесс разрушения нефтяной пленки замедляется, так как остатки подвергаются биологическому и химическому разрушению.

Биохимическое разложение основной массы разлитой нефти протекает очень медленно, так как в природе не существует какого-либо определенного вида микроорганизмов, способного разрушить все компоненты нефти. Бактериальное воздействие отличается высокой селективностью и полное разложение нефти требует воздействия многочисленных бактерий разных видов, причем для разрушения образующихся промежуточных продуктов требуются свои микроорганизмы. Легче всего протекает микробиологическое разложение парафинов. Более стойкие циклопарафины и ароматические углеводороды сохраняются в океанской среде гораздо дольше.

Скорость разложения углеводородов нефти зависит от температуры, доступа кислорода, питательного режима водной среды, т. е. от тех факторов, которые определяют ее микробиологическую активность. В воде, обедненной кислородом, разложение нефти замедляется.

Тяжелые фракции нефти не разлагаются и не осаждаются в морской воде. Они образуют с ней стойкие эмульсии, чему способствует присутствие в водоемах взвешенных органических частиц, бактерий и планктона. Со временем эмульсии коагулируют с образованием смолистых сгустков, которые плавают на поверхности воды и выбрасываются приливом на сушу, загрязняя побережья, пляжи, портовые сооружения.

Скорость процессов химического окисления нефти в водной среде составляет всего 10—15 % скорости биохимического окисления. Особенно опасны попадания больших объемов нефти в воды высоких широт. При низких температурах разложение нефти идет еще медленнее и нефть, сброшенная в арктические моря, может сохраняться до 50 лет, нарушая нормальную жизнедеятельность водных биоценозов.

2.10. ДЕТЕРГЕНТЫ В ПРИРОДНЫХ ВОДАХ

Детергенты — это поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые употребляются в промышленности и быту как моющие средства и эмульгаторы; они относятся к числу основных химических веществ, загрязняющих поверхностные воды.

Характерным признаком присутствия детергентов в воде является слой пены, который скапливается там, где течение реки задерживается плотинами, запрудами, шлюзами и другими перегораживающими устройствами. Способность к пенообразованию проявляется у большинства ПАВ уже при концентрации 1—2 мг/л и не устраняется в процессе очистки сточных вод. Поступая в водоемы и водотоки, пена распространяется на значительные расстояния, осаждается на берегах, разносится ветром.

Присутствие детергентов резко ухудшает органолептические свойства воды: уже при концентрациях ПАВ 1—3 мг/л вода приобретает неприятный вкус и запах, интенсивность которых зависит от химической природы детергента. Наличие в воде ПАВ снижает ее способность насыщаться кислородом. На равнинных реках уже при их концентрации 1 мг/л интенсивность аэрации может понизиться на 60 %.

Присутствие в водоемах поверхностно-активных веществ изменяет химический состав природных вод и естественный ход протекающих в них химических и биохимических процессов, угнетающе действует на биоценозы водной среды, вызывает гибель многих гидробионтов. Так, смертельная концентрация ПАВ для многих рыб составляет 3—5 мг/л, для планктона — около 1 мг/л. При содержании в воде 120 мг/л детергентов анионного или 71 мг/л — катионного типа резко замедляется рост водорослей. При этом нельзя не учитывать возможный эффект совместного действия ПАВ и других токсикантов, поступающих в природные воды, например пестицидов. Присутствие в воде и

на побережьях большого количества ПАВ снижает эстетическую ценность водных объектов и возможность их использования для целей рекреации. К тому же фосфорсодержащие детергенты способствуют развитию процесса эвтрофикации водоемов.

ПАВ замедляют деятельность микроорганизмов, разрушающих органические вещества, при этом они плохо поддаются биохимическому разложению в водоемах: за три недели концентрация синтетических ПАВ снижается на 20—50 %, затем их разложение идет еще более замедленными темпами и через 6 месяцев в воде еще остается 20—45 % от исходного количества.

2.11. ПЕСТИЦИДЫ В БИОСФЕРЕ

Пестициды применяются в различных формах: растворы, суспензии, аэрозоли, пены, газы, пары, пыль, порошки, пасты, гранулы, капсулы. Наиболее удобным и сравнительно безопасным является внесение их в почву в виде гранул и капсул, растворяющихся при определенной влажности и реакции среды почвенного раствора. Самую обширную группу пестицидов как по масштабам применения (40—50 %), так и по ассортименту выпускаемых препаратов (около 40 %) составляют *гербициды*, т. е. *средства борьбы с сорняками*.

По характеру действия гербициды можно подразделить на две подгруппы:

1) сплошные, действующие на все виды растений и используемые для уничтожения нежелательной растительности вокруг промышленных предприятий, на обочинах дорог, лесных вырубках, в каналах и водоемах и т. п.;

2) избирательные (селективные), опасные для определенных видов растительности и используемые для уничтожения сорняков в агроценозах.

Деление это до некоторой степени условно: в зависимости от концентрации препарата и норм расхода одни и те же ядохимикаты могут проявлять себя и как избирательные, и как сплошные гербициды.

Попадание пестицидов в атмосферу осуществляется непосредственно при их использовании в виде газов, паров, аэрозолей или при распылении любых форм пестицидов с самолета. С воздушными массами они могут переноситься на большие расстояния и вызывать загрязнение окружающей среды там, где пестициды вообще не применялись или использовались в меньших количествах.

При внесении в почву пестициды подвергаются многочисленным влияниям биотического и абиотического характера, которые определяют их дальнейшее поведение, трансформацию и в конечном счете минерализацию. Направление и скорость превращения молекул пестицидов обусловлены химической природой действующего вещества,

типом почвы, состоянием и активностью ее биоты, характером внешних воздействий на почвенный покров (агротехнические и мелиоративные приемы и т. п.).

Хлорорганические инсектициды — гексахлоран, ДДТ и др. — обычно слабо растворимы в воде, очень устойчивы ко всем видам разложения и могут сохраняться в почве десятилетиями, аккумулируясь при систематическом применении.

Фосфорорганические инсектициды (карбофос, фосфамид, метафос, амифос и др.) в почве и других природных средах распадаются сравнительно быстро. При этом они отличаются высокой эффективностью и избирательностью действия и их применение весьма перспективно.

Широко используются в современном сельском хозяйстве и **карбаматные инсектициды**, представляющие собой сложные эфиры карбаминовой кислоты. Отличаясь высокой токсичностью для отдельных видов насекомых, эти препараты почти полностью безвредны для теплокровных позвоночных и человека.

Некоторые пестициды представлены в табл. 35.

Таблица 35. Области применения некоторых пестицидов

Промышленное наименование	Химическое наименование	Назначение
Фосфорорганические препараты		
Карбофос (мелат-ион)	<i>O, O</i> -Диметил- <i>S</i> -(1, 2-дикарбоэтоксизтил)дитиофосфат	Уничтожение вредителей фруктовых деревьев, овощей, декоративных растений
Дихлорофос	<i>O, O</i> -Диметил- <i>O</i> -фат(2,2-дихлорвинилфосфат)	Уничтожение домашних насекомых
Диазинон	<i>O, O</i> -Диэтил- <i>O</i> -(2-изопропил-4-метилпирамидил-6)-тиофосфат (IV)	Уничтожение многих вредителей овощей и фруктовых деревьев
Производные карбаматов		
Севин	1-Нафтил- <i>N</i> -метилкарбамат	Обработка хлопчатника, кормовых культур, фруктов и овощей
Производные хлорфеноксиуксусной кислоты		
2,4-Д	2,4-Дихлорфеноксиуксусная кислота	Уничтожение растительности в водных системах; дефолиант
2,4-ДМ	2,4-Дихлорфенокси-γ-масляная кислота	Уничтожение растительности на обочинах дорог и в водоемах

Все пестициды являются ядовитыми веществами не только для определенной формы жизни, но и для полезных насекомых и микроорганизмов, животных, птиц и человека. В идеальном случае пестицид, оказав требуемое воздействие на вредителя, должен был бы сразу разрушиться, образовав безвредные продукты разложения. Однако большинство пестицидов представляют собой устойчивые трудноразлагаемые соединения, у которых непосредственно используется 4—

5 % внесенного количества, а остальная масса рассеивается в агроэкосистеме, попадая в почву, растения и другие компоненты окружающей среды, что создает сложные экологические проблемы.

В зависимости от способности сопротивляться процессам разложения пестициды подразделяют на слабостойкие (сохраняются в окружающей среде 1—12 недель), среднестойкие (сохраняются 1—18 месяцев) и очень стойкие (сохраняются два года и более). Очевидно, что слабостойкие пестициды в окружающей среде практически не накапливаются.

Под **устойчивостью пестицида** понимают его способность определенное время сохраняться в почвах, измеряемую **периодом полураспада**, т. е. временем, необходимым для разрушения 50 % внесенного в почву пестицида (табл. 36).

Таблица 36. Период полураспада хлорорганических инсектицидов в почве

Инсектицид	Период полураспада, годы	Инсектицид	Период полураспада, годы
Гептахлор	7—12	Дильдрин	1—7
Изодрин, эндрин	4—8	Хлоран	2—4
Токсафен	10	ГХЦГ	2
Альдрин	1—4		

Серосодержащие пестициды разлагаются за счет окислительно-восстановительных реакций; разложение ряда пестицидов связано с присутствием в почве свободных радикалов (разложение амитрола) или избытка нитратов (переход атразина в *N*-нитроатразин). Однако преобладающую роль в разложении пестицидов играют почвенные микроорганизмы.

Продолжительность биотического разложения пестицидов может колебаться от нескольких дней до нескольких месяцев и даже десятков лет. Фосфорорганические соединения и производные карбамидной кислоты разлагаются сравнительно быстро, менее чем за 5 месяцев, и даже при больших масштабах использования не образуют токсичных метаболитов. Напротив, срок разложения хлорорганических соединений может достигать 2—3 лет, а в ряде случаев 10 лет и более.

Наблюдения показывают, что в течение первого года после внесения 80—100 % хлорорганических биоцидов сохраняется в почве и лишь мигрирует вниз по почвенному профилю. Более того, некоторые препараты этого типа под воздействием почвенных микроорганизмов активируются: так, 2,4-дихлорфенокси-γ-масляная кислота преобразуется в известный гербицид 2,4-Д, обладающий гораздо более сильными фитотоксичными свойствами. Рядом исследований установлено, что хлорорганические инсектициды (альдрин, дильдрин, линдан, гептахлор) медленно разлагаются в хорошо аэрированных почвах и активно — в почвах с недостатком кислорода, т. е. в анаэробных условиях. Поэтому

для ускорения разложения остаточных количеств некоторых инсектицидов в почвах нередко используют затопление.

Почва является основным аккумулятором пестицидов, которые накапливаются в ней в результате адсорбции их молекул почвенными коллоидами. Чем выше доза внесения и устойчивее сам токсикант, тем дольше он сохраняется и тем опаснее его последствие. Так, в Канаде и США были отмечены токсичные концентрации гербицидов в сахарной свекле, выращиваемой после обработанной ими кукурузы. Одновременно в почве протекают и процессы разложения молекул пестицидов, характер и скорость которых зависят от химической природы препаратов, а также от водно-физических характеристик и химического состояния почвы.

Различают небиотическое и биотическое разложение пестицидов в почве. Небиотическое разложение протекает за счет гидролиза (хлор-органические инсектициды, триазиновые гербициды и т. п.), на скорость которого оказывают существенное влияние pH среды, температура и влажность почвы, ее минеральный состав. Оно осуществляется также за счет фотолиза пестицидов под действием солнечной радиации, что особенно важно для токсикантов, вносимых на поверхность почвы.

2.12. РАДИОАКТИВНЫЕ ОТХОДЫ И ВЫБРОСЫ

Весьма опасным видом воздействия на биосферу является радиоактивное излучение. Этот вид загрязнения окружающей среды появился лишь в начале XX в., с момента открытия явления радиоактивности и попыток использования радиоактивных элементов в науке и технике. Известные типы радиоактивных превращений сопровождаются различными излучениями. Это α -лучи, состоящие из ядер гелия, β -лучи, представляющие собой поток быстрых электронов, и γ -лучи, обладающие высокой проникающей способностью. Из всех воздействий радиации наиболее важно действие нейтронов, образующихся при спонтанном распаде тяжелых радиоактивных элементов типа урана.

Осколки деления ядер урана, плутония и других радиоактивных элементов тоже оказывают сильное биологическое действие. Фактически это изотопы обычных химических элементов (цезия, бария, стронция, йода и др.), отличающиеся от их стабильных форм атомной массой. Однако эти изотопы нестабильны и, в свою очередь, являются источником β - и γ -лучей, переходя в процессе излучения в другие химические элементы с образованием так называемых дочерних продуктов. Нестабильные элементы этих рядов поступают в различные биологические системы вместе со стабильными изотопами, присутствующими в окружающей среде.

Поглощаясь веществом, все виды радиации приводят электронные оболочки его атомов в состояние возбуждения и ионизации. Биологическое повреждение живых клеток происходит под действием электронов. Однако уровень и характер этих повреждений зависят от типа первоначальной радиации: тяжелые α -частицы создают зону чрезвычайно высокой ионизации, легкие β -частицы — зону очень низкой плотности ионизации, вызывая совершенно разные биологические эффекты.

Вредное действие ядерных излучений на живые организмы было констатировано вскоре после открытия радиоактивного распада элементов. Возможность радиоактивного облучения людей и природной среды неизмеримо возросло в последние десятилетия, когда область применения радиоактивных изотопов постоянно расширяется и человечество стремится удовлетворить потребности энергетики путем использования деления урана взамен ископаемого топлива. Развитие атомной промышленности и ядерной энергетики неизбежно ведет к локальному возрастанию уровня радиации и проникновению радиоактивных изотопов в окружающую среду. Действие радиации зависит от характера излучения и уровня радиоактивности.

Радиоактивность в СИ выражают в беккерелях (Бк): 1 Бк соответствует одному акту распада радиоактивного элемента за 1 с. Ранее широко использовалась внесистемная единица — кюри (Ку): 1 Ку равен активности препарата, в котором происходит $3,7 \cdot 10^{10}$ актов распада в 1 с.

Доза излучения, или поглощенная доза, — энергия любого вида излучения, поглощенная в 1 кг вещества. Для ее определения используют несколько единиц:

грей (Гр); один грей соответствует такой дозе излучения, при которой в 1 кг массы любого вещества выделяется энергия, равная 1 Дж, независимо от вида и энергии ионизирующего излучения;

рад (внесистемная единица, часто используемая на практике); 1 Гр = 100 рад, 1 рад = 10^{-2} Дж/кг.

Радиочувствительность живых организмов весьма различна. Смертельная доза для бактерий составляет около 10^4 Гр, для насекомых — 10^3 , для млекопитающих — 10 Гр. Максимальная доза излучения, не причиняющая вреда организму человека при многократном действии, равна 0,003 Гр в неделю, а при единовременном действии — 0,025 Гр.

Одной из важнейших характеристик радионуклидов является период полураспада — время, необходимое для распада 50 % присутствующих радиоактивных атомов. Так называемые короткоживущие изотопы, имеющие очень короткий период полураспада, в биологическом отношении менее опасны, так как не способны накапливаться в биосфере. Напротив, радионуклиды, имеющие большой период полураспада, могут накапливаться в тканях живых организмов или в виде радиоактивных осадков и аэрозолей загрязнять природную среду. Характеристики некоторых радионуклидов приведены в табл. 37.

Таблица 37. Период полураспада и характер излучения некоторых радиоактивных элементов

Элементы	Период полураспада	Характер излучения
Калий-42	12,5 ч	β, γ
Иод-131	8 дней	β, γ
Цинк-65	245 дней	β, γ
Кобальт-60	5,27 года	β, γ
Цезий-137	30,17 года	β, γ
Стронций-90	28,1 года	β
Плутоний-239	$2,4 \cdot 10^4$ лет	α, β, γ

В природных почвах всегда присутствуют различные радионуклиды естественного или техногенного происхождения. Так, например, было показано, что содержание урана в лесных почвах ФРГ составляет 0,5—0,9 мкг/г, в садовых 0,8—1,6, в злаках 0,6—1,3 мкг/кг, в овощах 0,6—2,5, в фруктах 0,06—1,9, в хвое и листьях деревьев 6—3 мкг/кг сухой массы (для злаков, овощей, фруктов данные приведены в пересчете на сырую массу). Активность урана-234 всегда выше, чем урана-238, в биологических объектах, но ниже в пробах почв.

Из долгоживущих изотопов в верхних горизонтах почвенного профиля концентрируются стронций-90 и цезий-137. С выбросами предприятий атомной промышленности они поступают в атмосферу, а затем в составе выпадающих аэрозолей или осадков сорбируются почвенным покровом.

Сорбция урана и цезия образцами базальта и смектитов удовлетворительно описывается уравнением Дубинина — Радускевича:

$$X = X_m \exp(B^2 \varepsilon),$$

где X — количество сорбированного урана; X_m — максимальная сорбция; B — константа (оценивающая энергию связи); $\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C)$, где R — универсальная газовая постоянная; T — температура, К; C — равновесная концентрация урана в растворе.

Цезий бывает представлен в природных водах простым однозарядным ионом, уран — предположительно в виде $UO_2(CO_3)_2^{2-}$ и $UO_2(CO_3)_3^{4-}$.

Данные о выбросах цезия-137 при нормальной работе ряда АЭС представлены в табл. 38.

Реальные выбросы почти во всех случаях значительно ниже допустимых. Однако необходимо учитывать, что даже при низких концентрациях радиоактивных продуктов в выбросах предприятий атомной энергетики их накопление в результате систематических выпадений может привести к негативным последствиям. Накопление радионуклидов на поверхности почвы происходит до тех пор, пока не наступит равновесное состояние, т. е. скорость распада радиоактивных продук-

тов станет равной скорости их выпадения. Для цезия-137 и стронция-90 такое равновесие наступает приблизительно через 100 лет постоянного загрязнения почвенного покрова, считая от начала выпадений.

Таблица 38. Выбросы цезия-137 или смеси долгоживущих радионуклидов, работающих АЭС (по А.Н. Сивятыеву и И.Г. Шкуратовой)

АЭС	Нуклид	Год	Выброс, ГБк/год	Допустимая норма выброса, ГБк/год
Нововоронежская	Цезий-137	1975	0,74	9,7
		1977	1,5	9,7
		1978	2,0	9,7
		1979	1,7	9,7
Кольская	Смесь долгоживущих нуклидов	1977	5,9	200
		1978	4,6	200
		1979	0,26	200
Армянская	Цезий-137	1978	0,001	6,7
		1979	0,07	6,7
Ленинградская	Смесь долгоживущих нуклидов	1977	47	400
		1978	24	400
		1979	6,3	400
Чернобыльская	То же	1977	0,67	400
		1978	11	400
		1979	81	400
Курская	»	1978	810	400
		1979	27	400

Контрольные вопросы

1. Назовите соединения серы, азота, фосфора, масштабы их выбросов.
2. Расскажите о содержании и распределении галогенов в биосфере, их миграции и накоплении.
3. Опишите группу фреонов и их роль в биосфере.
4. Каково значение озона в биосфере?
5. Что такое «парниковый эффект»?
6. Какова роль соединений углерода?
7. Дайте определение тяжелым металлам. Какова их роль в биосфере?
8. Чем опасны ароматические соединения, нефтепродукты и детергенты для биосферы?
9. Опишите особенности воздействия на биосферу радиоактивных веществ.
10. Охарактеризуйте пестициды и законы их трансформации в биосфере.
11. Опишите циклы хрома и ртути.

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА БИОСФЕРУ И ЕЕ КОМПОНЕНТЫ

3.1. ВИДЫ ВЛИЯНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Характер и степень влияния химических загрязняющих веществ на общую экологическую обстановку, отдельные биогеоценозы и компоненты биосферы неодинаковы в различных природных зонах и даже по отношению к отдельным видам животных и растений. Вследствие этого наряду с общими и закономерно обусловленными проявлениями опасных токсико-экологических ситуаций нередко возникают частные и локальные нарушения природной среды.

Природные экосистемы обладают способностью противостоять как колебаниям обычных природных факторов, так и изменениям условий существования под влиянием антропогенных воздействий. Поэтому при рациональной организации охраны природы существенное значение приобретают свойства, позволяющие обнаружить неблагоприятные или потенциально опасные изменения среды на самых ранних стадиях. Соответственно необходимы и эффективные методы раннего обнаружения тех или иных изменений.

Наконец, при оценке влияния загрязнений на природную среду необходимо различать прямое (первичное) и опосредованное (вторичное) воздействие. Например, прямое воздействие выбросов металлургического или химического комбината вызывает первичный эффект гибели растительности в ближайших окрестностях. Вслед за этим неизбежно развиваются вторичные процессы эрозии и дефляции оголенной поверхности почв вплоть до полного разрушения почвенного покрова (опосредованное воздействие).

3.2. УСТОЙЧИВОСТЬ ПРИРОДНЫХ СИСТЕМ

Понятие устойчивости широко используют в экологии, причем различают устойчивость вида, сообщества, ландшафта, экосистемы и, наконец, устойчивость экологическую.

В наиболее общем понимании *устойчивость* — способность системы сохранять свои свойства при внешних воздействиях. Одним термином «устойчивость» часто называют два явления:

1) нечувствительность объекта к внешнему воздействию (или резистентность);

2) способность системы возвращаться в исходное состояние после прекращения воздействия.

У биологических систем возвращение в исходное состояние может происходить как за счет внутренних возможностей, так и за счет ресурсов других экосистем, что имеет принципиальное значение при оценке устойчивости системы. В последнем случае устойчивость биоценоза оказывается в жесткой зависимости от устойчивости экосистемы высшего ранга, в конечном счете — от состояния биосферы (Н.М. Марфенин, 1990).

При географических исследованиях часто пользуются понятием *устойчивости геосистем*. Термин «геосистема» введен в 1963 г. Сочавой и означает фундаментальную структурную единицу географического ландшафта, которая объединяет геоморфологические, климатические, гидрологические элементы и экосистемы на определенном участке земной поверхности. Говоря о геосистемах, нередко включают в них системы расселения, территориально-производственные комплексы.

При анализе геосистем различают несколько типов устойчивости:

1) геохимическая устойчивость, или способность к самоочищению от загрязняющих веществ;

2) биологическая устойчивость, или восстановительные и защитные свойства растительности;

3) физическая устойчивость, или устойчивость литогенной основы (для почв — противозероизонная устойчивость).

Наиболее детально теория и показатели устойчивости геосистем и почв к техногенному воздействию разработаны М.А. Глазовской, Н.П. Солнцевой, В.Д. Васильевской, А.Д. Арманом.

Под устойчивостью геосистем к техногенному воздействию понимают их способность к самоочищению от продуктов техногенеза, зависящую от скорости химических превращений и интенсивности выноса этих продуктов из геосистем.

Н.П. Солнцева (1982) предложила схему техногенного воздействия на биосферу, которая хорошо иллюстрирует реакцию природных систем (рис. 10). Эффект воздействия существенно зависит от того, какие техногенные вещества поступают в биогеоценоз, мигрируют в нем либо сразу исключаются из ценоза. В соответствии с этой схемой техногенные вещества разделяют на геохимически активные и геохимически пассивные. Геохимически активные могут быть токсичными или не токсичными, а геохимически неактивные могут быть практически инертными (не ухудшать состояние среды). Нет сомнений, что в природе имеются случаи, когда поступающие техногенные вещества способны оказать и благоприятное воздействие на биоценозы. В частности, повышенная концентрация CO_2 способствует фотосинтезу,

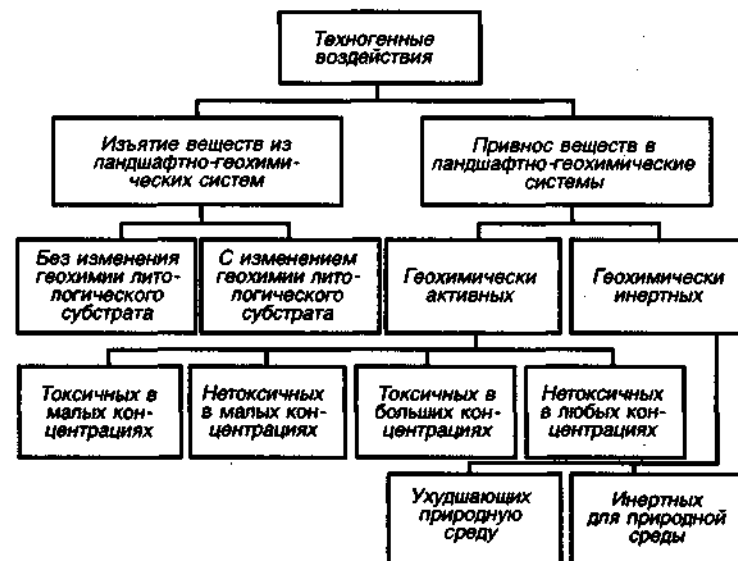


Рис. 10. Схема техногенного воздействия на биосферу (по Н.П. Солнцевой)

поступление нитратов и оксидов серы во многих ландшафтах снижает дефицит серы и азота, но эти аспекты редко обсуждаются.

При оценке устойчивости геосистем опираются на ряд важнейших понятий: вероятность сохранения объекта в течение некоторого времени; стабильность состояния во времени; способность восстановления прежнего состояния после антропогенного воздействия (или любого стресса); способность адаптироваться к изменяющимся условиям, глушить внешние сигналы, не реагировать на сигналы; способность к длительному накоплению вредных веществ без видимого вреда; способность сохранять производительные функции в социально-экономической системе; легко пропускать загрязняющие вещества; отсутствие или быстрое затухание колебаний в системе; способность сохранять траекторию развития, направление тренда.

При анализе влияния загрязняющих веществ на биосферу особое значение приобретает устойчивость биогеоценозов, т. е. способность сохранять и восстанавливать присущую им структуру, обеспечивающую определенное функционирование и выраженную через поток вещества и энергии с учетом их динамики и развития, возраста, соответствия их структуры динамике зонально-региональных условий.

Важной задачей при разработке теории устойчивости природных систем является выбор параметров или показателей устойчивости. К таковым относятся определения возможных изостабильных состояний

биосистемы, границ их существования, условий переходов из одного состояния в другое и степень обратимости этих переходов.

Устойчивость почв к химическому загрязнению. При оценке устойчивости экосистем к химическому загрязнению особое значение имеет устойчивость почв. Это связано с тем, что почвы являются практически невозполнимым ресурсом жизнеобеспечения на планете, кроме того, именно почвы могут выполнять защитную (протекторную) роль по отношению к природным водам, атмосфере и растительности. Но в то же самое время, выполняя защитные функции, почвы могут стать основным источником многих химических веществ, загрязняющих природные воды и опасных для растений. В их числе избыточные концентрации нитратов и фосфатов, пестициды, тяжелые металлы, фториды.

Почвы существенно различаются по устойчивости к химическому загрязнению. Аккумуляция поступающих в них химических веществ зависит от таких свойств почвы, как содержание гумуса, механический состав, карбонатность, реакция среды, емкость поглощения. Очень большое влияние оказывает водный режим. Устойчивость к загрязнению существенно зависит от строения почвенного профиля, от наличия почвенно-геохимических барьеров, способных задерживать загрязняющие вещества.

Основы теории устойчивости почв к химическому загрязнению и принципы соответствующей классификации разработаны М.А. Глазговской. Воздействие техногенных биохимически активных веществ на организмы зависит от их доступности растениям и подвижности в почвах. Поэтому относительная опасность загрязнения почв биохимически активными элементами возрастает при утяжелении механического состава почв и уменьшении коэффициента увлажнения (табл. 19). Все техногенные вещества, являющиеся химическими загрязняющими веществами, объединены в две группы:

- 1) педохимически активные вещества, способные влиять на кислотно-основные или окислительно-восстановительные условия в почвах (минеральные кислоты, щелочи, карбонаты, сероводород, метан);
- 2) биохимически активные техногенные вещества, действующие непосредственно на живые организмы (тяжелые металлы, пестициды, ПАУ).

Опасность загрязнения почв слабоподвижными формами соединений биохимически активных элементов увеличивается при высоком содержании гумуса и высокой сорбционной способности. Накоплению этих соединений в почвах, по Глазговской, способствуют следующие процессы:

- 1) изоморфные замещения в решетках глинистых минералов;
- 2) сорбция ионов металлов глинистыми минералами, особенно аллофаноидами;

3) соосаждение со свежесыпавшими оксидами и гидроксидами, особенно железа;

4) образование малоподвижных комплексных органометаллических соединений.

Таблица 39. Относительная опасность загрязнения субэкранных почв подвижными биохимически активными элементами (по М.А. Глазовской)

Коэффициент увлажнения	Преобладающий водный режим	Гранулометрический состав и наличие мерзлоты			
		пески и супеси	суглинки	глины	различный гранулометрический состав с мерзлотой
> 2	Резко промывной	+	+	+++	+++
1—2	Преимущественно промывной	+	+++	++++	++++
0,5—1	Непромывной	+++	++++	+++++	+++++
< 0,5	Резко непромывной	++++	+++++	+++++	+++++

Примечание. Опасность: + очень слабая, ++ слабая, +++ умеренная, ++++ сильная, +++++ очень сильная.

При оценке возможности самоочищения почв необходимо знать процессы, способствующие выносу техногенных веществ за пределы профиля. Способность к самоочищению существенно зависит от водного и теплового режимов, сорбционных свойств, биохимической активности гумусового горизонта. Значительное влияние оказывает степень расчленения и дренированности территории, величина поверхностного и грунтового стока, соотношение количества осадков и испарения.

М.А. Глазовской составлены схематические карты так называемых технобиогенов (ландшафтно-геохимические системы, обладающие сходным уровнем геохимической устойчивости или сходным характером техногенных аномалий) для целей прогноза степени влияния возможного техногенного воздействия на природные биогеоценозы.

Литовские ученые Паулюквичус и Трабаускене (1986) для оценки устойчивости ландшафтов и почв составили комплекс карт, на которых выделены участки с разными значениями интегральной геохимической активности: возможная степень выноса техногенных веществ, природный фон педохимически и биохимически активных элементов, вероятная интенсивность разложения органических техногенных продуктов, ландшафтно-геохимические барьеры.

В.Д. Васильевской (1990) составлена карта интегральной устойчивости почвенного покрова. В качестве главных параметров устойчивости были выбраны биологическая продуктивность, интенсивность

Таблица 40. Экспертная оценка интегральной устойчивости почв (в баллах)

Степень устойчивости	Почвы	Геохимический ландшафт	Рельеф	Почвообразующие породы	Увлажненность	Теплообеспеченность	Годичный прирост	Интенсивность разложения органических остатков	Запасы гумуса	Кислотность	Насыщенность основными	Сельскохозяйственная оценка	Суммарная оценка
Неустойчивая	Подзолы на флювиогляциальных и древнеаллювиальных песках	Элювиальный	1	1	1	3	2	2	1	1	2	0	14
Малоустойчивая	Сильнопodzольные на покровных суглинках	*	1	5	1	2	3	2	2	1	2	-1	18
	Подзолы на флювиогляциальных и древнеаллювиальных песках	Трансэлювиальный	2	1	2	3	3	2	1	1	2	0	17
Относительно устойчивая	Болотно-подзолы на морене	Трансэлювиальный	2	4	3	1	3	2	4	2	2	0	23
Устойчивая	Болотно-подзолы на дренированной породе	Аккумулятивный	3	3	4	3	4	2	4	2	3	0	28
	Дерново-глеевые и дерново-карбонатные на карбонатной морене и юрских глинах	*	3	5	4	3	4	3	6	3	5	0	36

разложения растительных остатков, запасы органического вещества в почве. Показателем первичной биологической продуктивности служит масштаб годичного прироста растений; интенсивность разложения растительных остатков оценивается на основании подстильно-опадочных коэффициентов растительных сообществ. Названные параметры, а также значения кислотности, степень насыщенности основаниями оценены в баллах (табл. 40). По сумме баллов выделены группы почв, различающиеся по степени устойчивости (устойчивость возрастает при увеличении суммы баллов). На основании балльной оценки составлена схематическая карта устойчивости почв к антропогенному воздействию. Показано, что для подзолистых почв характерна малая интегральная устойчивость к антропогенному воздействию, что обусловлено низкими запасами гумуса, кислой реакцией, низкой степенью насыщенности почв основаниями, расчлененными моренным рельефом.

3.3. ТЕХНОГЕННЫЕ ПОТОКИ ВЕЩЕСТВ В БИОГЕОЦЕНОЗЕ

Характер распределения химических элементов в биосфере — один из чувствительных параметров изменения геохимической среды при выветривании и загрязнении. Различные микроэлементы образуют устойчивые ассоциации с макроэлементами в разнообразных геохимических условиях. Элементы с ионными потенциалами менее 3 преимущественно существуют в виде свободных ионов, элементы с ионными потенциалами от 3 до 12 стремятся образовывать гидролизированные и комплексные формы. Легкоподвижные элементы дают в водных растворах гидратированные ионы меньших размеров по сравнению с элементами малоподвижными (табл. 41). Свободная энергия, которая требуется для образования этих ионов, обычно ниже, чем энергия образования ионов менее подвижных элементов. Поведение элементов в процессах выветривания и почвообразования существенно зависит от устойчивости исходных минералов и пород, а также от электрохимических свойств элементов.

По определению А.Е. Ферсмана, *геохимическая миграция* — перемещение атомов химических элементов в земной коре, обычно ведущее к их рассеянию или концентрации. Геохимическое изучение пород и почв показало, что круговорот химических элементов в процессе экзогенеза зависит от физико-химических условий, влияющих на растворимость элементов, которые присутствуют в определенной среде. В зависимости от этих условий химические элементы находятся или в рассеянном состоянии, или накапливаются в процессе миграции. Поведение элементов в почвах и их геохимическая миграция существенно зависят от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий (табл. 42).

Таблица 41. Геохимические ассоциации и некоторые свойства химических элементов (по А. Кабата-Пендас, Х. Пендас)

Главные элементы (выделены шрифтом) и ассоциирующиеся с ними микроэлементы	pH осаднения гидроксидов	Ионный радиус, нм	Электроотрицательность, кДж/моль	Ионный потенциал (заряд : радиус)	Диаметр гидратированного иона в водном растворе, нм
Fe ²⁺	5,1 — 5,5	0,09 — 0,07	7,5	2,6	0,60
Cu ²⁺	5,4 — 6,9	0,08	8,4	2,5	0,60
Mo ⁴⁺	—	0,07	—	5,5	—
Mn ²⁺	7,9 — 9,4	0,1 — 0,08	6,3	2,0	0,60
Zn ²⁺	5,2 — 8,3	0,09 — 0,07	7,5	2,6	0,60
Fe ³⁺	2,2 — 3,2	0,07 — 0,06	7,9	4,4	0,90
Co ²⁺	7,2 — 8,7	0,08 — 0,07	7,1	2,6	0,60
Cd ²⁺	8,0 — 9,5	0,103	—	—	—
Ni ²⁺	6,7 — 8,2	0,08	7,1	2,6	0,60
Cr ³⁺	4,6 — 5,6	0,07	6,7	4,3	0,90
Mn ⁴⁺	—	0,06	—	6,5	—
Mo ⁶⁺	—	0,05	7,5	12,0	—
V ⁵⁺	—	0,05	—	11,0	—
Al ³⁺	3,8 — 4,8	0,06 — 0,05	6,3	5,5	0,90
Cr ⁶⁺	—	0,04	—	16,0	—
Sn ²⁺	2,3 — 3,2	0,13	7,5	1,5	—
Ti ⁴⁺	1,4 — 1,6	0,07	6,3	5,8	—

Таблица 42. Подвижность элементов в зависимости от условий среды

Степень подвижности	Среда	Элементы
Высокая	Окислительная и кислая	B, Br, I
	Нейтральная или щелочная	B, Br, I, Mo, Re, U, V, W
	Восстановительная	Br, I
Средняя	Окислительная и кислая	Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Si, Zn
	Кислая	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni
	Восстановительная, с переменным потенциалом	As, Cd, Co, Cr, F, Fe, Ge, Mn, Nb, Sb, Sn, Ti, U, V
Низкая	Окислительная и кислая	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Th, Ti, I
	Нейтральная или щелочная	Ba, Be, Bi, Ge, Hf, Ta, Fe, Zr
Очень низкая	Окислительная и кислая	Cr, Os, Pt, Rh, Ru, Ta, Zr
	Нейтральная или щелочная	Ag, Au, Cu, Co, Ni, Th, Ti, Zn
	Восстановительная	Ag, B, Ba, Be, Bi, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Ra, Re, Se, Zn, Zr

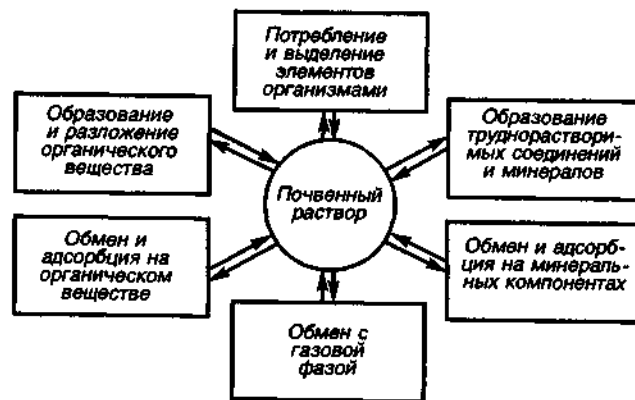


Рис. 11. Динамическое равновесие между компонентами почвы

В число важнейших процессов, обуславливающих распределение различных элементов в почвах, входят:

- 1) выщелачивание из почвы;
- 2) осаждение;
- 3) включение в минералы;
- 4) адсорбция компонентами почвы;
- 5) сорбция органическим веществом.

В почвенной среде одновременно протекают разнообразные процессы взаимодействия между твердыми и газообразными фазами почвы, живым веществом и почвенным раствором, от которых зависят доминирующая форма соединения элемента и характер его распределения между фазами (рис. 11).

Знание доминирующей реакции и формы соединения позволяет прогнозировать миграцию как природных, так и техногенных элементов между компонентами биосферы.

Химические свойства элементов играют ведущую роль при миграции в земной коре, причем растворимость соединений имеет важное значение для главных элементов литосферы.

Химические соединения с ионными связями в водных растворах диссоциируют и тогда мигрируют в форме ионов.

Низкая растворимость кремний- и алюмоокислородных соединений в воде в условиях земной поверхности препятствует их активной миграции. Наиболее низкую растворимость имеют сульфиды переходных элементов.

Соединения с преобладанием ковалентных связей иногда хорошо растворимы в воде, однако они слабо диссоциируют в водных растворах

и мигрируют в виде комплексных ионов или комплексных радикалов: $[\text{CO}_3^{2-}]$, $[\text{SO}_4^{2-}]$, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{SiO}_4^{4-}]$, $[\text{HCO}_3^-]$.

Осаждение хорошо растворимых соединений и образование твердых фаз возможно только при упаривании природных растворов в условиях малого количества осадков и повышенной температуры. Для слабо растворимых соединений типа CaCO_3 , MgCO_3 , CaSO_4 выпадение в осадок контролируется произведением растворимости (ПР).

С ионами группы переходных элементов анионы поверхностных вод образуют комплексные соединения, что играет важную роль в геохимической миграции тяжелых металлов, в том числе свинца, ртути, кадмия, олова. Многие внутрикомплексные соединения — хелаты — хорошо растворимы в воде и способствуют переносу ионов металлов в поверхностных и грунтовых водах. По мнению А.И. Перельмана, образование комплексных ионов способствует повышению растворимости большинства металлов. Химический элемент связывается в форме устойчивого, хорошо растворимого комплексного соединения. Так, например, растворимость ртути значительно возрастает вследствие образования устойчивых комплексов HgCl_4^{2-} , HgOHCl^0 , ртутьорганических комплексов.

Химическая обстановка гипергенной миграции элементов в первую очередь характеризуется значениями pH и окислительно-восстановительного потенциала E_h среды миграции. В условиях низких значений pH значительно возрастают растворимость и миграционная способность металлов. Такие катионы, как Co^{3+} , Cr^{3+} , Bi^{3+} , Sn^{2+} , Th^{4+} , Zn^{4+} , Sb^{3+} , Fe^{3+} , могут мигрировать только в кислых растворах и легко осаждаются при повышении pH. В обычных незагрязненных природных водах, имеющих нейтральную реакцию, содержание таких элементов невелико. А.И. Перельман (1965) отмечал, что низкое содержание в водах таких катионов, как Zn^{2+} , Pb^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , V^{3+} , La^{3+} , вызвано возможностью их нахождения в растворе при относительно высоких уровнях кислотности, тогда как повышение pH растворов вызывает выпадение в осадок гидроксидов. Высокие значения pH способствуют миграции таких элементов, как Cr^{6+} , Mo^{6+} , As^{5+} , V^{5+} , подвижных в щелочных растворах с $\text{pH} > 7$.

Значительное число реакций в зоне активной миграции химических элементов происходит по типу окислительно-восстановительных реакций. Активными окислителями являются кислород, галогены, Fe^{3+} , Mn^{4+} , As^{5+} , V^{5+} , Cr^{6+} , S^{6+} ; активными восстановителями — Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , S^{2-} . Окислительно-восстановительный потенциал E_h является важной геохимической константой природных растворов, определяющей способность к окислению или восстановлению ионов. Эта способность зависит от присутствия одного или нескольких компонентов, определяющих направление окислительно-восстановительных реакций; к ним относятся свободный кислород, органические соединения,

сероводород, ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , Mn^{2+} и Mn^{4+} . Удобным индикатором окислительно-восстановительного состояния среды может быть железо. Присутствие железа (II) говорит о наличии восстановительных процессов, а железа (III) (бурые, желтые, красноватые гидроксиды) — окислительных.

Важную роль в процессах геохимической миграции химических элементов играют алюмосиликатные и органические коллоиды, имеющие отрицательный заряд и обладающие значительной способностью к сорбции катионов калия, бария, никеля, кобальта, меди, цинка, магния, золота, вольфрама, аммония, натрия. Коллоиды гидроксидов железа адсорбируют анионы фосфорной кислоты, ванадия, мышьяка. Адсорбционная способность ионов обычно хорошо коррелирует со скоростью выщелачивания. Подвижность химических элементов в зоне гипергенеза (по Перельману) приведена в табл. 43.

Резкие изменения скорости миграции и темпов накопления химических элементов вызываются наличием так называемых *геохимических барьеров*. Выделяют следующие геохимические барьеры:

1) биогеохимические, вызванные интенсивным закреплением значительного числа макро- и микроэлементов живыми организмами;

Таблица 43. Подвижность химических элементов в зоне гипергенеза (по А.И. Перельману)

Подвижность	Элемент	Условия подвижности
Очень подвижные	S, Cl, b, Br	Растворы
Подвижные	Ca, Na, Mg, Sr, Ra, F	Растворы
Слабоподвижные	K, Ba, Pb, Li, B, Cs, Te, Si, P, Sn, Ge	Особенно в форме растворов
Подвижные и слабоподвижные в окислительной среде	Zn, Ni, Cu, Pb, Cd, Hg, Ag	Энергичная миграция в кислых растворах и слабая подвижность в нейтральных и щелочных растворах, особенно в форме катионов
Инертные в восстановительной среде	U, V, Mo, Se, Ra	Энергичная миграция в кислых и щелочных растворах, особенно в форме анионов
Подвижные и слабоподвижные в восстановительной среде и инертные в окислительной среде	Fe, Mn, Co	Умеренная миграция
Слабоподвижные в большинстве сред	Al, Ti, Zr, Cr, Nb, Ga, Th, Ta, W, Bi, Ti, Pd, Rn, Pt, Au, Rh	Миграция слабая, с образованием химических комбинаций, миграция в форме природных металлов

2) физико-химические, увеличивающие или уменьшающие подвижность элементов за счет изменения степени окисления, адсорб-

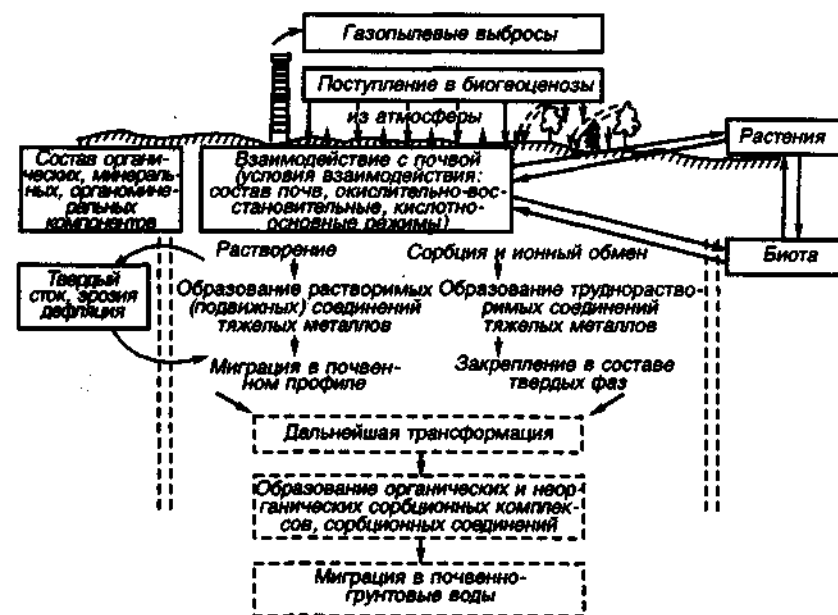


Рис. 12. Почва и потоки веществ в биосфере

ции, образования гидроксидов, сульфидов и т. п. Различают барьеры окислительные, восстановительные, глеевые, восстановительные сульфидные, сульфатно-карбонатные, щелочные, кислые, испарительные, адсорбционные, термодинамические;

3) механические, возникающие при изменении скорости воздушных или водных потоков, и вследствие фильтрационных эффектов. Роль механического барьера могут исполнять пористые известняковые породы, песчаные и глинистые прослои в толще породы и т. п.

Геохимические барьеры не остаются вечно неизменными; по мере накопления на геохимических барьерах различных веществ возможно разрушение исходных и образование новых барьеров. Например, первоначально иллювиальный карбонатный горизонт формируется в результате миграции кальция или интенсивного поступления CO_2 ; при этом образуется кальцит. Далее горизонт кальцита выступает как щелочной карбонатный барьер для большой группы элементов: Sr, Pb, Zn, Cd, Co, Cu.

Ряд веществ при миграции теряет подвижность и задерживается на геохимическом барьере. В случае кумулятивного накопления на геохимических барьерах тяжелых металлов даже в слабоподвижных формах нарушается геохимическая устойчивость систем и они

загрязняются, но при этом потоки вещества очищаются за счет удержания токсикантов, что ограничивает сферу загрязнения. Например, при поступлении вредных компонентов в составе газопылевых выбросов растительный покров является барьером, задерживающим техногенные потоки. Загрязненные воды проходят через почву, очищаются от техногенных продуктов, но сама почва в результате загрязняется. Компоненты техногенного потока, не задержанные почвой, проникают в нижележащие горизонты, достигают уровня почвенно-грунтовых вод и загрязняют их. Однако в водоносном горизонте и над ним продолжают действовать геохимические барьеры различного типа: сорбционные, восстановительные.

Ландшафтно-геохимические барьеры обладают различной проницаемостью для техногенных потоков и определенной емкостью по отношению к отдельным техногенным компонентам и ко всей их совокупности. Так, емкость щелочного барьера в почвах измеряется количеством карбонатов, способных нейтрализовать кислые техногенные потоки. Емкость сорбционного барьера зависит от емкости поглощения почв и мощности сорбирующего слоя. Емкость восстановительных и окислительных барьеров зависит от количества восстановителей или окислителей, что обусловлено микробиологической активностью среды (М.А. Глазовская, 1988).

Мощные техногенные потоки могут разрушить геохимические барьеры, создавать новые и вызывать коренные изменения в системе сопряженных ландшафтов, образуя (по А.И. Перельману) «техногенные геохимические барьеры». Техногенные барьеры можно создавать, усиливая некоторые природные барьеры или формируя новые на пути техногенных потоков (рис. 12).

3.4. МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОГЕОЦЕНОЗЕ

Миграция химических загрязняющих веществ (ХЗВ) в биогеоценозе как наиболее геохимически активном блоке геосистемы тесно связана с их поведением в сопряженных с почвой природных водах.

Отдельной задачей является исследование миграции ХЗВ в геосистемах, испытывающих активное техногенное воздействие, поскольку, например, включение металлов в металлоорганические соединения может иметь иные физиологические последствия для биоты, нежели присутствие элементов в обычных для геосистем формах. Техногенно аномальные геосистемы можно рассматривать как полигоны, в пределах которых особенности миграции техногенных продуктов проявляются наиболее ярко. Это имеет большое значение для разработки методики наблюдений в системе геохимического мониторинга, выявления наиболее чувствительных звеньев миграционной цепи, сигнализирующих о переходе геосистемы из фонового состояния в аномальное.

В процессах миграции химических загрязняющих веществ особое место занимает комплексообразование. Многие органические вещества, связывая ионы металлов в комплексы, способствуют их стабилизации и переносу в растворенном состоянии. Путем прямых наблюдений с мечеными соединениями установлено, что миграционная способность железа в форме, связанной с различными органическими компонентами почвенных растворов, на 1—2 порядка и более превосходит миграционную способность ионных форм железа.

Образование металлоорганических комплексов иногда имеет положительное биологическое значение, инактивируя избыточные количества активных ионов тяжелых металлов или благоприятствуя растворению труднодоступных, но биологически важных элементов.

На растворимость соединений тяжелых металлов большое влияние оказывает концентрация их в растворе. При очень низкой концентрации микроэлементы не выпадают в осадок при соответствующем изменении реакции среды и при добавлении осадителей. Этот фактор играет важную роль в случае металлов, образующих труднорастворимые соединения при величинах pH и E_h , характерных для природных вод. Миграционная способность микроэлементов в форме комплексных соединений не безгранична: она лимитируется устойчивостью самого соединения, возможностью конкуренции со стороны другого элемента, дающего более стойкий комплекс, выпадением в осадок самой комплексной соли.

Растворимые комплексы с органическими соединениями образует большинство металлов. К ним, прежде всего, необходимо отнести комплексы, образуемые гуминовыми веществами и другими органическими кислотами с двух- и трехвалентными металлами. Роль гуминовых веществ в переносе металлов в растворенном состоянии велика. От 50 до 75 % марганца, никеля, кобальта переносят в составе органических соединений речные воды.

В настоящее время установлено (Г.М. Варшал и др., 1983, 1985):

что низкомолекулярные соединения неспецифической природы играют небольшую роль в переносе ХЗВ, хотя их набор довольно широк — щавелевая, фумаровая, лимонная и другие кислоты, танины, сахара, аминокислоты и пр.;

органические соединения типа фульвокислот образуют комплексы с поливалентными катионами;

более высокомолекулярные фракции способны связывать больше поливалентных катионов.

В работах В.С. Аржановой и П.В. Елпатьевского (1981, 1985) показана важная роль гумусового горизонта как физико-химического барьера для поллютантов, а также как арены изменения форм миграции. Специфику геохимических процессов в гумусовом горизонте почв обуславливают процессы превращения органических соединений, по-

этому можно ожидать значительной роли последних в закреплении или, наоборот, в дальнейшей миграции ХЗВ.

В почвенных растворах и вытяжках обнаружены аминокислоты и кислоты жирного ряда, оксикислоты, полифенолы, фульвокислоты, т. е. весь набор органических соединений, свойственный многим типам природных вод. Все эти вещества содержат функциональные группы, которые участвуют в координационных связях и образовании комплексных и внутрикомплексных соединений. Таким образом, ведущая роль водорастворимых органических веществ в миграции ХЗВ выявлена многими исследователями.

Взаимодействие гумусовых веществ с ионами металлов и другими ХЗВ включает физические (адсорбция, пептизация, коагуляция) и химические (ионный обмен, солеобразование, образование комплексных соединений) процессы. Адсорбция катионов на гуминовых кислотах может быть в некоторых случаях описана уравнением Ленгмюра. Устойчивость образующихся комплексов зависит от ряда факторов и в первую очередь от pH и ионной силы.

Эти же условия определяют связывание тяжелых металлов почвой в целом и ее компонентами. Увеличение pH от 4 до 5,5 ведет к возрастанию сорбции цинка на гидрооксидах железа и алюминия. При pH 7,5 растворимость цинка увеличивается из-за образования комплексов с органическим веществом. Таким образом, с изменением pH меняется роль почвенных компонентов в сорбции тяжелых металлов. Медь (II) образует комплексы в более широком интервале pH. Добавление меди к почвенному раствору, содержащему цинк, ведет при pH 5 к снижению сорбции последнего, что является примером взаимного влияния ионов тяжелых металлов (Д.С. Орлов, 1985).

Кислые почвы поглощают тяжелые металлы из растворов в меньшей степени, чем нейтральные или содержащие карбонаты. В то же время в таких почвах значительное количество меди связывается в комплексные соединения. Кислые почвы имеют меньшее число активных центров, занятых протонами, и ионами алюминия, что снижает возможность адсорбции Cu^{2+} и Ca^{2+} . Карбонатные, богатые кальцием почвы могут в большей степени сорбировать тяжелые металлы. Ион кадмия при этом образует малоустойчивые комплексы. В результате Ca^{2+} более подвижен в почвенном профиле по сравнению с Cu^{2+} .

Высокое содержание металлов, приходящееся на единицу органического вещества, в ряде случаев можно объяснить образованием многоядерных комплексов или наличием адсорбированных комплексов, в которых имеется неэквивалентное взаимодействие между органическими лигандами и ионами металлов.

При высоком содержании гумуса интенсивно образуются органо-металлические комплексы в коллоидной и растворимой формах, что обуславливает высокую степень их подвижности. При интенсивно промывном режиме и низких значениях pH соединения тяжелых

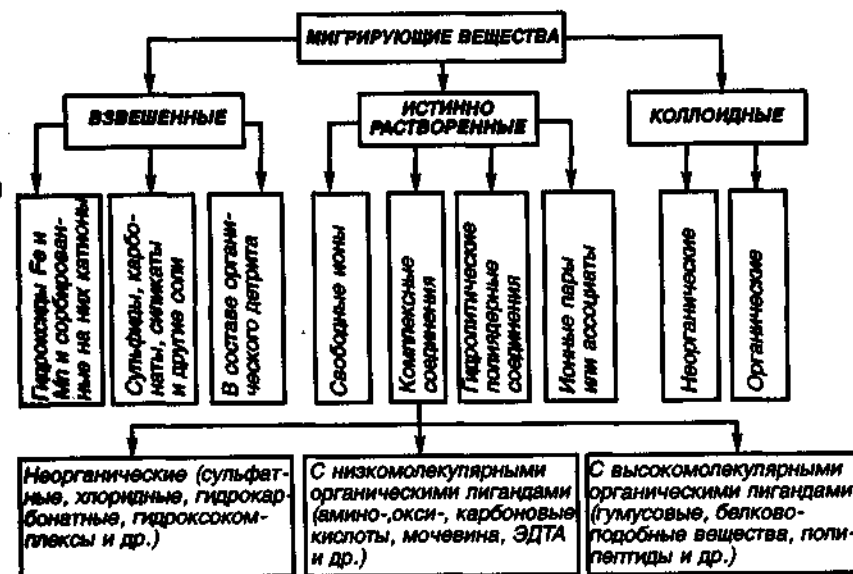


Рис. 13. Формы миграции тяжелых металлов в природных и почвенных водах

металлов растворяются и переходят в ионную форму. На территориях, где преобладают почвы с высокой степенью засоления, можно ожидать образования труднорастворимых соединений, содержащих тяжелые металлы.

При pH 6 кадмий присутствует в двухвалентной форме и полностью растворяется в водной фазе при условии, что она не содержит таких связывающих анионов, как фосфат или сульфид.

Образование $\text{Cd}(\text{OH})_2$ начинается при pH 9, достигая максимума при pH 11. Образование $\text{Pb}(\text{OH})_2$ начинается при pH > 9. При pH 6—10 преобладает $\text{Pb}(\text{OH})^+$. При pH 8,5 и концентрации хлорид-иона более $10^{-0.4}$ моль/л преобладают комплексы CdCl_3 , CdCl_4 , PbCl_4^{2-} . В морской воде, содержащей $10^{-0.25}$ моль/л иона Cl^- при pH 8,1—8,2 форма PbOH преобладает над его хлоридными комплексами, а кадмий присутствует в виде CdCl_2 и CdCl_3 . Такая закономерность, установленная на модельных системах, несомненно, может быть справедлива и в природных условиях. В почвенном растворе обнаружено незначительное (< 10 мкг/л) содержание комплексов Cd^{2+} с органическими компонентами, а также хлоридными и сульфатными лигандами (CdCl_2 , CdCl_3 , CdCl_4 , CdSO_4). Все эти комплексы либо заряжены отрицательно, либо нейтральны, причем ион Cd^{2+} обнаруживается весьма редко. Отмечена возможность присутствия меди в гуминовых кислотах и фульвокислотах в форме комплекса медь-порфиринового типа. Гуми-

новые вещества активно реагируют с катионами, оксидами и гидроксидами металлов, образуя химически разнообразные и биологически устойчивые соединения.

Формы миграции тяжелых металлов в природных водах и, в частности, в почвенных, многообразны, их основные виды представлены на рис. 13. Взвешенные и коллоидные формы соединений входят в состав почвенных гранулометрических фракций, а истинно растворенные извлекаются в составе водных вытяжек из почв.

Таким образом, для вещественного состава водных вытяжек характерно следующее:

- 1) водные вытяжки содержат большой набор органических соединений различного состава;
- 2) вещества, содержащиеся в водных вытяжках, способны образовывать комплексы с тяжелыми металлами; эти комплексы могут иметь в природных условиях различный знак заряда;
- 3) на комплексообразование оказывает сильное влияние pH, конкурентное комплексообразование, ионная сила раствора, состав лигандов, наличие и состав неорганических анионов.

3.4.1. Миграция химических загрязняющих веществ в природных, грунтовых и лизиметрических водах, в почвенных растворах

По химическому составу природные воды чрезвычайно разнообразны. Различия обусловлены не только качественным составом и общей концентрацией растворенных веществ, но и соотношением компонентов и различных форм их нахождения в воде. Растворенные газы находятся в природных водах в виде молекул и частично гидратированных соединений, минеральные и органические вещества встречаются в истинно растворенном, коллоидном и взвешенном состоянии.

Сложность химического состава природных вод обусловлена и тем, что один и тот же элемент может находиться в воде в разных формах в зависимости от степени растворимости его соединений, валентного состояния, способности и комплексообразованию и других химических свойств. Так, железо в зависимости от pH и окислительно-восстановительного потенциала встречается в природных водах в двух- и трехвалентном состоянии. Для каждого из валентных состояний характерны гидрологические моно- и полиядерные формы:

для Fe(III) — это $[\text{Fe}(\text{OH})_3]^0$; $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^+$; $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^{3+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2]^{4+}$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})]^{5+}$; $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2]^{7+}$;

для Fe(II) — $[\text{Fe}(\text{OH})_2]^0$; $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$; $[\text{Fe}_2(\text{OH})_3]^-$.

Железо образует прочные комплексы с органическими веществами природных вод.

Принято совокупность компонентов, входящих в состав природных вод, условно делить на пять групп:

- 1) главные ионы, или макрокомпоненты, к которым относятся ионы Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ;
- 2) растворенные газы (кислород, азот, диоксид углерода, сероводород и др.);
- 3) биогенные элементы (соединения азота, фосфора, кремния);
- 4) органические вещества.
- 5) микроэлементы.

Такое деление химического состава природных вод условно, поскольку многие элементы необходимы организмам, как упомянутые биогенные элементы. Ниже рассмотрены наиболее важные группы компонентов.

Главные ионы. К главным ионам, или макрокомпонентам природных вод относятся элементы, характеризующиеся высокими значениями кларков и хорошей растворимостью их соединений в воде. В некоторых случаях (это характерно для морских и океанических вод) к группе главных ионов относятся также Br^- и HS^- .

Макроэлементы в природные воды поступают при выщелачивании горных пород и почв, а также в результате производственной деятельности человека. Растворение горных пород значительно возрастает под воздействием кислых вод, особенно болотных с высоким содержанием органических веществ. При этом переход катионов из породы в раствор обусловлен не только обменными реакциями, но и комплексообразованием.

Почвы сильно влияют на химический состав фильтрующихся вод: повышается минерализация маломинерализованных атмосферных осадков, изменяется ионный состав воды, возрастает способность растворов растворять минералы. При взаимодействии природных вод с почвами катионы поглощающего комплекса почв обмениваются на эквивалентное количество других катионов, содержащихся в воде.

Хорошая растворимость многих природных соединений макрокомпонентов обуславливает их миграцию преимущественно в ионной форме. Простые ионы, как правило, свойственны маломинерализованным водам. Так, в миллимолярном растворе гидрокарбоната кальция лишь около 3,65 % ионов Ca^{2+} и HCO_3^- связано в ионные пары, а остальные находятся в виде простых ионов. Комплексообразование для макрокомпонентов природных вод сравнительно мало характерно, поскольку все они — слабые комплексообразователи.

Биогенные элементы. В группу биогенных элементов кроме азота, фосфора и кремния часто включают железо и серу, поскольку они необходимы живым организмам, а их содержание в некоторых случаях достигает нескольких миллиграммов на 1 л воды.

Выделение биогенных элементов в отдельную группу до некоторой степени условно, поскольку множество других элементов также необходимо для нормального функционирования организмов. Содержание их колеблется в очень широких пределах: от следов, часто не улавливаемых существующими методами определения, до единиц и десятков миллиграммов на 1 л. В наименьших количествах в природных водах встречается фосфор, содержание которого редко превышает 0,5 мг/л. Наибольшие уровни концентрации характерны для кремния, они достигают иногда 15 мг/л. Азот и железо занимают промежуточное положение, причем в морских и океанических водах они содержатся в меньших количествах, чем в речных.

Наиболее важные источники поступления биогенных элементов в природные воды разделяют на две большие группы: внешние и внутренне:

1) внешние источники обеспечивают поступление биогенных веществ в водоемы с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами;

2) внутренние источники обеспечивают накопление биогенных элементов в результате процессов, протекающих в самих водоемах; значительная роль в этом принадлежит первичной продукции органического вещества: поступлению из залитого ложа водохранилищ в первые годы их существования, минерализации древесной, луговой и высшей водной растительности и отмершего планктона, а также донным отложениям.

Азот. В природных водах азот находится в виде ряда неорганических и разнообразных органических соединений. К неорганическим формам этого элемента относятся аммоний, нитриты и нитраты — все хорошо растворимые. Белковоподобные соединения, полипептиды, гумусовые вещества, аминокислоты, амины, мочевины — далеко не полный перечень азотсодержащих органических веществ, которые присутствуют в воде во взвешенном состоянии (остатки организмов), в виде коллоидных и истинных растворов. Между неорганическими и органическими соединениями азота постоянно осуществляются взаимные переходы. Повышение содержания нитратов и нитритов в воде свидетельствует о загрязнении воды. В чистых водах нитрит-ионы аналитически не обнаруживаются.

Фосфор. Фосфор встречается в природных водах в форме органических и неорганических соединений, мигрируя в виде истинных коллоидных растворов и во взвешенном состоянии. Неорганический фосфор представлен соединениями ортофосфорной кислоты H_3PO_4 ; соотношение различных ортофосфатов зависит от pH воды. При pH в диапазоне от 2 до 8 подавляющая часть неорганического фосфора существует в виде $H_2PO_4^-$. При pH от 8 до 11—12 преобладает HPO_4^{2-} .

Значительная часть поступающих в водоем фосфат-ионов сорбируются взвешенными в воде частицами, ибо фосфат-ионы образуют малорастворимые соединения с ионами железа, кальция, алюминия, вследствие чего их миграционная способность уменьшается. Повышается она вследствие процессов комплексообразования (например, смешанно-лигандного), в которых большую роль играют гумусовые вещества.

Органические соединения фосфора представлены нуклеиновыми кислотами, нуклеопротеидами, фосфорилированными сахарами, фосфолипидами.

Кремний — один из наиболее распространенных элементов. Формы соединений, в которых он встречается в природных водах, довольно многообразны и зависят от минерализации, состава воды и pH среды. Часть кремния находится в истинно растворенном состоянии в виде кремниевой и поликремниевых кислот. Содержание кремния уменьшается в природных водах при потреблении его водными организмами (например, диатомовыми водорослями), переходе кремниевой кислоты при определенных условиях в гель, при сорбции и дегидратации.

Железо — неперенный компонент поверхностных вод. В зависимости от окислительно-восстановительного потенциала, железо проявляет характерные для него степени окисления $2+$ и $3+$. Соединения трехвалентного железа наиболее распространены, двухвалентное железо обнаруживается в водах с низкими окислительными потенциалами.

Кроме растворенного ионного железа (Fe^{2+} , Fe^{3+}) в природных водах присутствуют, как отмечалось выше, гидроксокомплексы, коллоидные неорганические и органические формы. Значительная часть железа мигрирует в поверхностных водах в форме взвешенных частиц. В природных водах многие соединения железа малоустойчивы, поскольку подвергаются гидролизу с последующим осаждением гидроксидов. Важным фактором в стабилизации двух- и трехвалентного железа в растворенном виде являются органические вещества природных вод, которые образуют с железом прочные комплексы.

Формы миграции железа в почвенно-грунтовых водах меняются посезонно: в период весеннего половодья при большом количестве взвешенного материала преобладают взвешенные формы, в межень большую роль в переносе железа играет органическое вещество.

Органические вещества — одна из самых сложных по качественному составу групп соединений, содержащихся в природных водах, она включает органические кислоты, фенолы, гумусовые вещества, азотсодержащие соединения, углеводы и т. д.

Природные воды содержат органические вещества в сравнительно невысоких концентрациях. Средняя концентрация органического углерода в речных и озерных водах редко превышает 20 мг/л. В морских и океанических водах содержание $C_{орг}$ еще более низкое. Содержание белковоподобных веществ, свободных аминокислот и аминов колеблется в пределах 20—340, 2—25 и 6—200 мкг азота на 1 л соответственно.



Рис. 14. Органические вещества природных вод

Концентрация органических кислот и сложных эфиров редко превышает пределы 40—200 и 50—100 мкг/л. Содержание углеводов несколько выше и нередко достигает единиц миллиграммов в 1 л. Значительную часть органического вещества природных вод составляют гумусовые вещества: гуминовые кислоты и фульвокислоты. Особенно богаты гуминовыми веществами воды северных районов страны, где концентрация их часто составляет единицы и десятки миллиграммов на 1 л. В морских и океанических водах среднее содержание гумусовых веществ ниже и редко превышает 3 мг/л.

По происхождению органические вещества природных вод делят на две большие группы (рис. 14):

1) продукты биохимического распада остатков организмов, населяющих водоем (главным образом планктон), — это вещества *автохтонного происхождения*;

2) органические вещества, поступающие в водоемы извне с речным стоком, атмосферными осадками, промышленными, хозяйственно-бытовыми и сельскохозяйственными сточными водами — *аллохтонные вещества*. Особое место в этой группе занимают гумусовые вещества почв, торфяников, лесных подстилок и других видов природных образований, включающих остатки растений. Нередко в водах рек с болотным питанием гумусовые вещества доминируют среди других соединений.

Органические вещества природных вод могут находиться в состоянии истинных растворов, коллоидов и взвешенных грубых частиц (суспензий). Коллоидная форма миграции наиболее характерна для природных вод зоны гипергенеза, богатых высокомолекулярными гумусовыми веществами. Однако часть окрашенных органических соединений — фульвокислоты и некоторые формы гуминовых кислот — могут быть в состоянии истинных растворов.

Для природных вод характерна миграция органического вещества в виде взвесей, например детрита, состоящего из мельчайших органических и неорганических остатков, образующихся при распаде погибших организмов. Несмотря на относительно невысокое содержание органических соединений, они играют важную роль в физико-химических и биохимических процессах, протекающих в природных водах и в значительной степени определяющих особенности химического состава вод и биологическую продуктивность водоемов.

Особое место среди этих явлений занимает комплексообразование. Многие органические вещества, связывая ионы металлов в комплексы, способствуют их стабилизации и переносу в растворенном состоянии. Образование органо-металлических комплексов имеет положительное биологическое значение, инактивируя избыточные количества ионов тяжелых металлов или благоприятствуя растворению труднодоступных, но биологически важных элементов. Благодаря наличию в составе макромолекул гумусовых веществ большого набора функциональных групп вполне закономерна возможность связывания ими в комплексы ионов различных металлов.

Микроэлементы представляют собой самую большую по численности группу в составе природных вод. Как правило, к микроэлементам относятся компоненты или с высоким кларком, но низкой растворимостью природных соединений, или с небольшим кларком, но сравнительно хорошей растворимостью солей.

Микроэлементы условно делят на несколько подгрупп:

- 1) типичные катионы (Li, Rb, Cs, Be, Sr, Ba и др.);
- 2) ионы тяжелых металлов (Cu, Rb и др.);
- 3) амфотерные комплексообразователи (Cr, Mo, V, W);
- 4) типичные анионы (Br, F, I);
- 5) радиоактивные элементы.

По физиологическому действию относят к микроэлементам не те элементы, содержание которых мало, а элементы, играющие роль активаторов и инициаторов биохимических процессов, а потому необходимые организмам в микроколичествах.

Содержание микроэлементов в природных водах обычно невысоко в пределах от единиц до десятков, реже сотен микрограммов на 1 л, а содержание многих микроэлементов часто недоступно определению обычными химическими или физико-химическими методами. Особенно это характерно для морских и океанических вод.

Микроэлементы в природные воды могут поступать извне и накапливаться за счет внутриводоемных процессов. В последние годы во многих странах антропогенный фактор в формировании химического состава природных вод становится доминирующим и тенденция загрязнения их микроэлементами (особенно тяжелыми металлами) значительно усиливается.

Формы миграции. Имеющиеся сведения о формах миграции микроэлементов в природных водах свидетельствуют о весьма сложном их состоянии. Миграционная подвижность зависит от химических свойств элементов, а также от сложной совокупности реакций взаимодействия органических и неорганических компонентов природных вод, механического и минералогического составов взвешенных веществ.

Для речных вод наиболее характерна миграция микроэлементов во взвешенном состоянии. Они мигрируют в составе как обломочного материала, где входят в кристаллическую решетку минералов, так и в составе глинистых минералов. Взвеси гидроксидов железа и марганца адсорбируют из воды и химически связывают многие редкие и рассеянные элементы. К довольно сложному минеральному комплексу следует добавить органические вещества, переносимые со взвесью и удерживающие микроэлементы.

Содержание взвешенной формы микроэлемента зависит от общего количества взвеси в речной воде. Миграция во взвешенной форме является основной для свинца, кобальта, олова, серебра. Другие металлы по увеличению доли растворенных форм располагаются ориентировочно в следующем порядке: ванадий, марганец, никель, цинк, медь. В наибольших количествах микроэлементы во взвешенном состоянии переносятся водами южных рек. В северных реках могут преобладать растворенные формы микроэлементов. В водах озер и водохранилищ, в отличие от речных, роль взвесей в миграции микроэлементов резко снижена, поскольку при замедленных скоростях потоков взвешенные частицы осаждаются и элементы накапливаются в донных отложениях.

Для микроэлементов характерна также миграция в коллоидной форме и в форме высокомолекулярных комплексов соединений, как правило, растворимых.

Особые трудности возникают при изучении соединений элемента в различных степенях окисления, поскольку отсутствуют надежные методы их разделения. Пока лишь для немногих элементов имеются сведения о существовании их в природных водах в различных степенях окисления (Cr, Mn, V). Для некоторых элементов выяснены условия превращения одних форм в другие. Важнейшими условиями являются рН и окислительно-восстановительный потенциал природных вод, а также присутствие органических соединений.

3.4.2. Миграция химических элементов в почвенном профиле

Почва — открытая подсистема в геохимическом ландшафте, потоки вещества и энергии в которой связаны с приземной атмосферой, растительностью, с поверхностными и почвенно-грунтовыми водами. Почвы регулируют процессы миграции веществ в ландшафтах, проявляя буферность в отношении загрязняющих веществ; кислые почвы могут нейтрализовать щелочные соединения, карбонатные — нейтрализовать кислые выпадения (М.А. Глазовская, 1981).

Значительная часть элементов, поступающих на поверхность почв с техногенными потоками, задерживается в верхнем горизонте почвы. Состав и количество удерживаемых элементов зависят от содержания и состава гумуса, кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий, сорбционной способности, интенсивности биологического поглощения. Остальные элементы проникают внутрь почвенной толщи при нисходящем токе почвенной влаги, а также механическим путем за счет деятельности почвенной фауны.

В пределах почвенного профиля техногенный поток веществ встречает ряд почвенно-геохимических барьеров. К ним относятся карбонатные, гипсовые, солонцовые, глеевые, иллювиальные горизонты (иллювиально-железисто-гумусовые, иллювиальные колюматированные). Наличие барьерных функций в иллювиальных горизонтах дерново-подзолистых почв, или в глеевых горизонтах торфяно-глеевых почв подтверждается накоплением различных микроэлементов в условиях нормального геохимического фона в незагрязненных ландшафтах. Так, для иллювиальных горизонтов характерно накопление Cu, Ni, B, а для глеевых — также Cr и V.

Часть высокотоксичных элементов может переходить в труднодоступные для растений соединения, другие элементы, мобильные в данной почвенно-геохимической обстановке, могут мигрировать в почвенной толще, представляя потенциальную опасность для биоты. Часть элементов может выноситься за пределы почвенного профиля, хотя в почвах с водозастойным режимом такие биогеохимически активные, легкодоступные вещества могут представлять наибольшую опасность.

Подвижность элементов в значительной степени зависит от кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий в почвах. В кислых почвах с преимущественно окислительными условиями (подзолистые с хорошим дренажом) такие элементы, как Hg и Cd образуют легкоподвижные соединения, но большая группа элементов в этих условиях слабоподвижна (Pb, As, Se). В кислых глеевых почвах (тундрово-глеевые, глеево-подзолистые) подвижность большинства

элементов уменьшается. Если в составе загрязняющих веществ присутствуют соединения серы, то малоподвижные сульфиды могут образовываться в восстановительных условиях.

В нейтральных почвах подвижны соединения цинка, ванадия, мышьяка, селена, которые могут выщелачиваться при сезонном промывании почв. Накоплению ряда элементов в неподвижных и слабоподвижных соединениях способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с полутормными оксидами, образование слаборастворимых органоминеральных комплексов. Присутствие в составе илстой фракции монтмориллонита, неокристаллизованных полутормных оксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные барьеры.

Накопление подвижных, особо опасных для биоты соединений элементов зависит от водного и воздушного режимов почв: аккумуляция их, наименьшая в водопроницаемых почвах промывного режима, увеличивается в почвах с непромывным режимом и максимальна в почвах с выпотным режимом. При испарительной концентрации и щелочной реакции могут накапливаться селен, мышьяк, ванадий в легкодоступной форме, а в условиях восстановительной среды — ртуть в виде метилированных соединений.

Тяжелые металлы и другие потенциально токсичные элементы обладают разной подвижностью в зависимости от кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных условий в почвах; типы собственно почвенно-геохимических барьеров приведены в табл. 44.

В кислых почвах с преобладанием окислительных условий (почвы подзолистого ряда, хорошо дренированные) такие тяжелые металлы, как Cd и Hg, образуют легкоподвижные формы. Напротив, Pb, As, Se образуют малоподвижные соединения, способные накапливаться в гумусовых и иллювиальных горизонтах и негативно влиять на состояние почвенной биоты. Если в составе загрязняющих веществ присутствует сера, в восстановительных условиях создается вторичная сероводородная среда и многие металлы образуют нерастворимые или слаборастворимые сульфиды.

В заболоченных почвах Mo, V, As, Se присутствуют в малоподвижных формах. Значительная часть элементов в кислых заболоченных почвах присутствует в относительно подвижных и опасных для живого вещества формах; таковы соединения Pb, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, Cd и Hg.

В слабокислых и нейтральных почвах с хорошей аэрацией (дерново-подзолистые, серые, лесные, дерново-карбонатные) образуются труднорастворимые соединения свинца, особенно при известковании. В нейтральных почвах подвижны соединения Zn, V, As, Se, а Cd и Hg могут задерживаться в гумусовом и иллювиальных горизонтах. По мере уменьшения кислотности опасность загрязнения почв перечисленными элементами увеличивается.

Таблица 44. Типы почвенно-геохимических барьеров (по М.А. Глазковой)

Кислотно-основные условия	Окислительно-восстановительные условия	Тип барьера	Подвижность и накопление химических элементов					
			слабо подвижны, активно накапливаются		умеренно подвижны, накапливаются частично		легко подвижны, выносятся	
			очень токсичные	менее токсичные	очень токсичные	менее токсичные	очень токсичные	менее токсичные
Кислые	Окислительные	Окислительный кислый	—	Mn, Mo	Pb, As, Se	Ni, Cr, V	Cd, Hg	Cu, Zn
	Восстановительные	Восстановительный кислый	As, Se	Mo, V	Pb, Cd, Hg	Ni, Cr, Cu, Zn, Co	—	—
	Окислительные	Окислительные, нейтральные и щелочной	Pb	—	Cd, Hg	Zn, Mo, Cu, Co, Ni, Cr	As, Se	—
Нейтральные и щелочные	Окислительные с испарительной концентрацией	Окислительный испарительный	Pb	—	То же	То же	(As, Se)*	—
	Восстановительные глеевые	Восстановительные нейтральные и щелочные	Pb, Cd	Cu, Zn, Co	As, Se	Mo, V, U, Ag	Hg	Ni
	Восстановительные сероводородные	Восстановительный сероводородный	Pb, Cd, Hg, As, Se	Cu, Zn, Co, Ni, Ga, Ag	—	V, U, Mo	—	—

* Накапливаются на испарительном барьере.

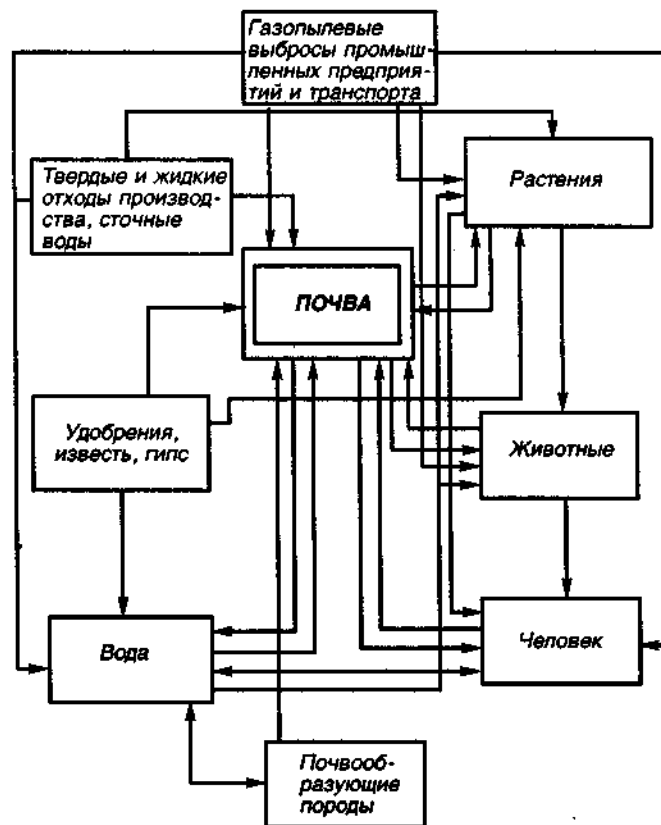


Рис. 15. Центральное положение почвы в экосистеме и возможные пути поступления в нее химических загрязняющих веществ

В слабокислых и нейтральных глеевых почвах (дерново-глеевых и перегнойно-глеевых южной части таежной зоны и зоны широколиственных лесов) значительная часть микроэлементов образует слабоподвижные соединения (As, Se, Cr). Свинец в этих условиях менее опасен, так как малоподвижен и практически недоступен растениям и другим живым организмам. Накопление слабоподвижных соединений элементов, присутствующих в малых количествах, свойственно нейтральным почвам с высоким содержанием гумуса, черноземам и лугово-черноземным почвам. Этому накоплению способствуют процессы изоморфного замещения в кристаллических решетках, сорбция, соосаждение с гидроксидами железа и марганца, которые обычно присутствуют в почвах, и образование слаборастворимых минеральных комплексов.

Присутствие в составе илистой фракции монтмориллонита, не-

окристаллизованных гидроксидов, гуминовых кислот усиливает сорбционные свойства барьеров. Различна судьба попадающих на поверхность почв органических загрязнителей — нефтепродуктов, пестицидов. Скорость их разложения также обусловлена окислительно-восстановительными условиями, гидротермическим режимом, активностью микроорганизмов и рядом других условий.

Центральное положение почвы в экосистеме и возможные пути поступления в нее химических загрязняющих веществ хорошо иллюстрирует рис. 15.

3.5. ВЛИЯНИЕ ГАЗОПЫЛЕВЫХ ВЫБРОСОВ НА РАСТИТЕЛЬНОСТЬ

Под влиянием газопылевых выбросов, загрязняющих атмосферный воздух и почву, происходит нарушение и даже полное уничтожение естественных фитоценозов, образование техногенных геохимических провинций.

Экстремальные воздействия газопылевых выбросов в конечном счете ведут к гибели растительности, к эрозии и дефляции почв. В гумидных зонах в результате загрязнения значительно повышается кислотность почв, содержание тяжелых металлов, увеличивается концентрация токсичных веществ в почвенно-грунтовых водах, водах подчиненных ландшафтов, реках, прудах, озерах. Зона максимального загрязнения почвенного покрова, угнетения и гибели растений вследствие газопылевых выбросов имеет протяженность до 5—10 км от источника выбросов, а нередко до нескольких десятков километров.

Под влиянием атмосферного загрязнения в значительной степени изменяется также флористический состав разных типов растительности: лиственных и хвойных лесов, болот, вересчатников, луговых угодий. Например, в ряде районов Подмосковья плохое состояние одновозрастных, особенно чистых ельников, объясняется загазованностью и запыленностью окружающей среды, уплотнением почвы, изменением ее химического состава. Появляются также специфические болезни ели.

Конкретным примером изменения природной среды в зонах воздействия газопылевых выбросов предприятий цветной металлургии могут служить Среднеуральский медеплавильный завод (г. Ревда) и Норильский горно-металлургический комбинат. Визуальная оценка состояния древостоя, травянистого покрова, оценка видового состава растительности показывает, что по степени деградации растительного покрова вокруг Среднеуральского медеплавильного завода выделяются четыре зоны (рис. 16):

- 1) с отсутствием или сильным угнетением растительности (зона «техногенной пустыни»);
- 2) среднеугнетенная с наличием травянистого покрова;

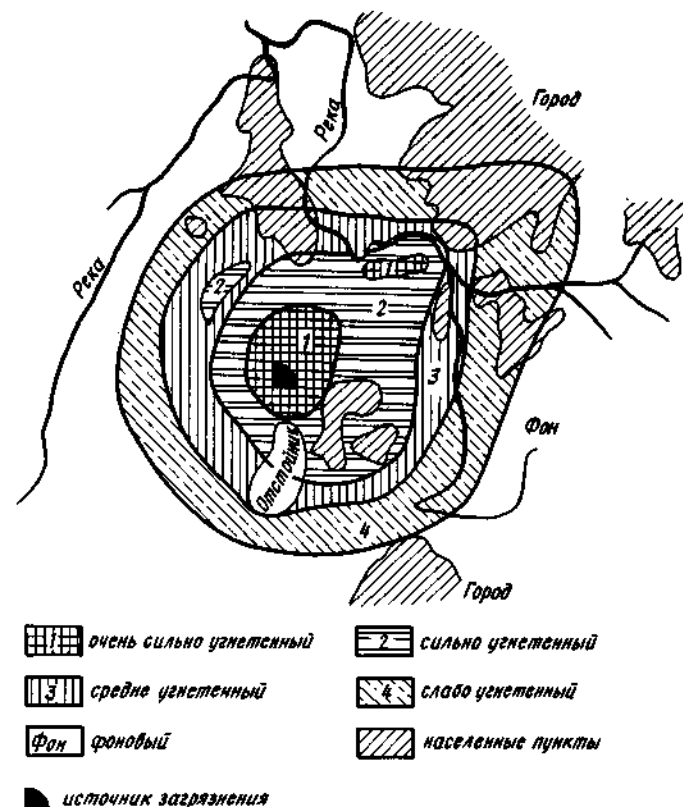


Рис. 16. Схема состояния растительного покрова в районе предприятий цветной металлургии

3) слабо угнетенная, характеризующаяся суховершинностью хвойных пород деревьев;

4) неповрежденная (фоновая).

Полевые обследования и результаты лабораторного определения содержания элементов-поллютантов в растениях показали, что площадь первой зоны составляет в среднем 1,7 тыс. га. На территории «техногенной пустыни» естественный растительный покров отсутствует; в изреженных посадках находятся сильно угнетенные береза, ива, осина с обожженными листьями и сухими вершинами. Протяженность переходной к фоновой зоне значительно варьирует для разных элементов и почти в 10 раз превышает площадь первой зоны. Общая площадь загрязнения почв и растений достигает около 19 тыс. га.

При газопылевых выбросах промышленными предприятиями поступление тяжелых металлов в растения может происходить как воздушным путем с пылью, оседающей на листья и стебли, так и за счет поглощения из почвы вследствие повышения в ней содержания доступных растениям соединений тяжелых металлов. По опубликованным данным, вместе с пылью на поверхности листьев вблизи источника может осесть около 30 % от общего количества тяжелых металлов. В понижениях и с наветренной стороны это количество может возрастать до 60 %. По мере удаления от источника роль атмосферного загрязнения заметно уменьшается.

В районе медеплавильного завода содержание тяжелых металлов и особенно меди (приоритетный загрязняющий элемент для такого завода) в листьях и хвое древесных растений выше, чем в аналогичных растениях, произрастающих в удаленных от завода местностях. Среди хвойных, произрастающих вблизи завода, содержание меди в хвое прироста последнего года больше всего у сосны, затем идут пихта и ель. Почвы вокруг завода аккумулируют много меди, свинца, кадмия, тогда как растения накапливают преимущественно цинк. Видимых изменений в состоянии растительности не наблюдается при содержании цинка в листьях березы до 500—600 мг/кг, в хвое сосны до 80—90 мг/кг; при содержании меди в листьях березы до 70 мг/кг, в хвое сосны до 40 мг/кг. Не обнаружено заметного угнетения растений мать-и-мачехи даже при высоком содержании тяжелых металлов.

В пределах одной зоны загрязнения растения неодинаково накапливают медь. По степени накопления меди растения можно расположить в следующий ряд:

мхи >> мать-и-мачеха > береза > пихта > сосна > ель.

Растения обладают определенными механизмами защиты от неблагоприятных воздействий, в том числе и от газопылевых выбросов, содержащих токсичные для растений компоненты. Об этом свидетельствуют соотношения накопления Cu в почвах и растениях. Если содержание меди в загрязненных почвах вблизи завода увеличивается в 25—40 раз по сравнению с фоном, то возрастание содержания меди в растениях техногенных ландшафтов не столь значительно: от четырехкратного (хвоя сосны) до девятикратного (в хвое). Хвоя сосны и ели на загрязненной территории накапливает меньше меди, чем кора.

Растительный покров в зоне действия, например, предприятий Норильского комбината испытывает сильное воздействие газопылевых выбросов. Значительные изменения состояния и состава естественного фитоценоза обнаруживаются на расстоянии до 60—70 км от предприятий, в том числе полное выпадение лишайников, повреждение и частичная гибель древесных пород по всем румбам розы ветров. Огромные участки лесотундры представлены в этом регионе мертвыми деревьями с частично уцелевшим подростом лиственницы и хорошо

развитым травянистым покровом. Нижняя часть подроста елей и лиственниц сохраняется благодаря защитному действию снегового покрова от кислых и токсичных выбросов предприятия. Наиболее устойчивы к выбросам ива, карликовая береза, кустарники, а также ежегодно обновляющийся травянистый покров.

Приоритетные загрязняющие элементы в районе воздействия Норильского комбината — медь и никель. Некоторые растения в этом регионе загрязнены также свинцом и кобальтом. Среди растений аккумуляторами тяжелых металлов являются хвощ, мхи, лишайники, багульник и пихта.

Наиболее устойчивы к загрязнению травянистые рудеральные (т. е. растущие на мусорных свалках, пустырях) фитоценозы, образованные сорными видами разнотравья и злаков (мать-и-мачеха, хвощ, латук, бодяк, пырей). Из древесных пород в насаждениях наиболее устойчивы к загрязнению береза, ива, осина, из хвойных — сосна. Из естественных фитоценозов наиболее устойчивы к загрязнению сосново-березовые, злаковые (вейниковые) и разнотравные ассоциации.

Полностью выпадают в загрязненных зонах лесные разнотравные и папоротниковые ассоциации с участием борца высокого, василистника, копытня европейского, сныти, папоротников — щитовника мужского, голокучника Линнея. Эти виды можно считать индикаторами на незагрязненные территории.

Из естественных хвойных фитоценозов наиболее чувствительны к загрязнению пихтовые и особенно лиственничные древостои. Они полностью выпадают в зонах загрязнения и сильно угнетены в искусственных посадках. Наиболее активными накопителями ТМ являются мхи, лишайники, грибы.

Растительные сообщества южной тайги более устойчивы к химическому загрязнению по сравнению с сообществами северной тайги. Малая устойчивость северотаежных ценозов обусловлена их незначительным видовым разнообразием и более простым строением, наличием чувствительных к химическому загрязнению видов (мхи и лишайники), малой продуктивностью и емкостью биологического круговорота, меньшей способностью к восстановлению.

Далее рассмотрено конкретное влияние различных загрязняющих веществ на биогеоценозы и их компоненты.

3.6. ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ

Часть техногенных выбросов тяжелых металлов, поступающих в атмосферу в виде тонких аэрозолей, переносится на значительное расстояние и вызывает глобальное загрязнение. Другая часть с гидрохимическим стоком попадает в бессточные водоемы, где накапливается в водах и донных отложениях и может стать источником вторичного загрязнения. Основная масса выбросов осаждается в непосредственной

близости от источника загрязнения. Теоретически техногенные аномалии представляют систему концентрических колец, в которых концентрация поллютанта убывает от центра к периферии. В реальной природной обстановке форма и размеры зон загрязнения существенно отличаются от теоретических; обычно наблюдается неплохая корреляция формы и размеров зон загрязнения с конфигурацией розы ветров (рис. 17).

Вокруг крупных предприятий цветной металлургии образуются сильные техногенные аномалии металлов, например вокруг медно-никелевого комбината в Садбери (Канада) или Норильского горно-металлургического комбината. Для таких предприятий характерно наличие зоны максимального содержания тяжелых металлов на расстоянии до 5 км от источника и зоны повышенных содержаний на расстоянии до 20—50 км. Далее содержание тяжелых металлов убывает до величин местного фона. При этом в малобуферных ландшафтах в зонах максимального загрязнения нередко формируется «техногенная пустыня» — территория сильноэродированная, лишенная верхнего гумусового горизонта, растительности. Вокруг промышленных предприятий меньшей мощности зона максимального загрязнения простирается на расстояние до 1—2 км, а площадь загрязненных земель значительно меньше.

Локальные техногенные геохимические аномалии образуются также вокруг предприятий, которые перерабатывают сырье, содержащее тяжелые металлы и другие загрязняющие вещества в виде примесей. Так, геохимические аномалии меди, цинка, свинца, фтора образуются вокруг суперфосфатных заводов. Вокруг крупных тепловых электростанций образуются зоны загрязнения металлами до 10—20 км в диаметре. Любые городские территории являются значительным источником загрязнения тяжелыми металлами.

Сильное загрязнение тяжелыми металлами обнаружено вблизи автострад, особенно свинцом, а также цинком, кадмием. Ширина придорожных аномалий свинца в почве достигает 100 м и более.

Тяжелые металлы, поступающие на поверхность почвы, накапливаются в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах, и медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. Первый период полуудаления (т. е. удаления поло-

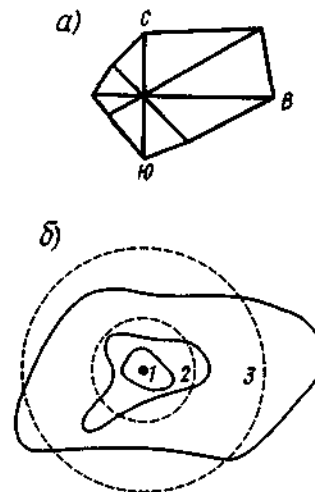


Рис. 17. Распределение меди в почве вокруг предприятия цветной металлургии:

а — роза ветров; б — зоны загрязнения (1, 2, 3); — — — теоретические; — — — реальные зоны

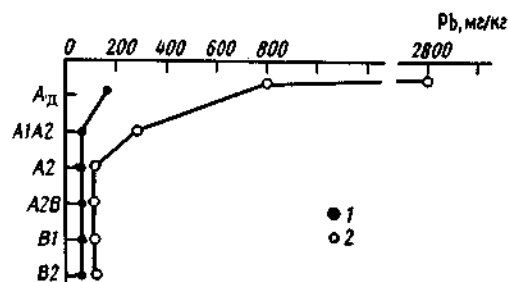


Рис. 18. Распределение свинца в профиле бурой лесной почвы:

1 — фонозный участок; 2 — вблизи источника загрязнения

существенно различается. Для техногенных территорий независимо от типа почвы характерен регрессивно-аккумулятивный тип распределения, проявляющийся в накоплении металлов в верхнем гумусовом горизонте почвы и резком понижении их содержания в нижележащих горизонтах (рис. 18). В целом на характер перераспределения тяжелых металлов в профиле почв оказывает влияние комплекс почвенных факторов: гранулометрический состав почв, реакция среды, содержание органического вещества, катионообменная способность, наличие геохимических барьеров, дренаж.

Гранулометрический состав оказывает непосредственное влияние на закрепление тяжелых металлов и их высвобождение; почвы тяжелого гранулометрического состава прочнее связывают металлы и поэтому последние меньше попадают в растения или грунтовые воды.

Поглощение тяжелых металлов почвами существенно зависит от реакции среды, а также от состава анионов почвенного раствора. Было обнаружено, что в кислой среде преимущественно сорбируются свинец, цинк, медь, в щелочной — кадмий и кобальт.

Тяжелые металлы способны образовывать сложные комплексные соединения с органическим веществом почвы, поэтому в почвах с высоким содержанием гумуса они менее доступны для поглощения.

Катионообменная способность зависит от минералогического состава илистой фракции, а также от количества органического вещества. Чем выше емкость катионного обмена, тем больше тяжелых металлов удерживает почва и тем меньше тяжелых металлов поступает в растения и живые организмы.

Избыток влаги в почве способствует переходу тяжелых металлов в низшие степени окисления и в более растворимые формы. Анаэробные условия повышают доступность тяжелых металлов растениям. Поэтому дренажные системы, регулирующие водный режим, способствуют пре-

вину от начальной концентрации) тяжелых металлов значительно варьирует для разных элементов, но составляет весьма продолжительные периоды времени: для Zn — от 70 до 510 лет; для Cd — от 13 до 110 лет; для Cu — от 310 до 1500 лет и для Pb — от 740 до 5900 лет (по Кабата — Пендиас, 1989).

Характер вертикального распределения тяжелых металлов в естественных и техногенных ландшафтах су-

обладанию окисленных форм тяжелых металлов и тем самым снижению их миграционной способности.

Тяжелые металлы в почвах и почвенных компонентах. К числу важнейших компонентов почв, связывающих тяжелые металлы, относятся силикаты и алюмосиликаты, оксиды, гидроксиды и минералы — соли.

Так называемые первичные почвенные минералы представлены зернами относительно крупного размера. Многие из них являются источником ряда микроэлементов. Наиболее распространенный минерал в почвах — кварц: иногда до 50—90 % твердых фаз почвы. Полевые шпаты больше подвержены выветриванию, чем кварц. Карбонаты (кальцит, доломит) и минералы средне- и легкорастворимых солей являются главными компонентами почв в аридной зоне и акцессорными в гумидной. Оксиды и гидроксиды металлов, часто в неокристаллизованной форме, характерны для гумидных регионов.

Сорбционные свойства минеральной части почв обусловлены глинистой фракцией, представленной смесью различных глинистых минералов: слоистые алюмосиликаты, оксиды и гидроксиды различных элементов. К глинистым минералам относят каолиниты, смектиты, иллиты, хлориты, вермикулиты. Способность глинистых минералов стехиометрически связывать катионы металлов, обменивая их на другие катионы, называют емкостью катионного обмена.

Кроме того, поглощение катионов тяжелых металлов происходит путем изоморфных замещений и закрепления в решетке. Так, Al^{3+} решетки монтмориллонита может замещаться на Fe^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Zr^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , в вермикулите — на Mg^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , V^{5+} . Глинистые минералы способны поглощать и анионы (молибдат-ион, например), преимущественно благодаря присутствию свободных положительных зарядов в ионогенном слое кристаллической решетки.

Оксиды железа обладают высокой адсорбционной способностью по отношению к молибдатам и селенатам, которая существенно зависит от pH и понижается с увеличением щелочности. Максимум адсорбции на оксидах Fe для различных ионов находится в пределах значения pH от 4 до 5. Различные исследователи приводят неодинаковые ряды предпочтительной сорбции металлов на оксиде железа (гетите), например $Cu > Pb > Zn > Co > Cd$ или $Pb > Zn > Cd > Ti$.

Многие элементы могут соосаждаться с карбонатами или сорбироваться преимущественно на оксидах железа и марганца, которые оседают на поверхности карбонатных частиц. Наибольшее сродство к карбонатам наблюдается у Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U и Zn. В почвах карбонаты могут стать основными поглотителями микроэлементов. В некоторых фосфорсодержащих породах обнаруживается довольно большое содержание элементов-поллютантов; наибольшее накопление отмечено для Cd и F. Значительное число тяжелых металлов обнаружено в составе фосфатов: Cu, Zn, Mn, Pb.

Химические элементы неравномерно распределены по органам растений (табл. 47). Значительная часть элементов накапливается в наземных частях растений (листьях, стеблях): Mn, Mo, Sr, La, Cu, Ti, Ni, в меньшей степени Fe, Al, Co. В корнях растений аккумулируются такие элементы, как Ag, Pb, Sn, W, Cr, V, U. Равномерно распределены в органах растений цинк (в растительности таежной зоны), олово и цинк (в альпийских и субальпийских лугах), хром (в растительности аридных регионов).

Таблица 47. Распределение химических элементов в органах растений

Ландшафт	Район исследования	Элементы, преимущественно накапливающиеся			
		в листьях	в стеблях	в корнях	равномерно распределены по органам растений
Таежный	Финляндия, Карелия, Бурятия	Mo, Ni, Mg, Sr	—	Pb, Ag, V, Ni, Co, W	Zn
Лесной и лесостепной	Западная Сибирь	Be, Y (деревья)	—	Be, Y, Yb, Sn, Pb (деревья, травы)	Zn
Субальпийские и альпийские луга	Предкавказские равнины и Западная Грузия	Zr, La, Cr, Ag (разнотравье)	—	V, Cu, Mo, Sr, Zn, Ni, Pb (разнотравье)	Pb, Sn, Se, Nb, Co, As, Ba, Zn (разнотравье)
Равнинный и горный	Узбекистан	Cu, Yb	Pb, Zn	Pb, Ag, Zn, Mg, Fe, Ni, Co, Y, Be	Pb, Mo
Равнинный и сухостепной и полупустынный	Устьюрт	Ti, Mo, V, Zr, Y, Yb, Ca, Mo		Zn, Sr, Ba, Cu	Ni, Co, La, Ga, Sn, Be, Se, Cr
	Центральный Казахстан	Mo		Zn, Pb, U, Ag, Sr, Al, Fe, Ti, V, Ni, Co, Mg, Cu, Ba	K, Sn, W, Ga, Cu, P, Ca, Be, Mg, Cr

На условие и поглощение химических элементов растениями влияют природные и антропогенные факторы. К природным факторам относятся: уровень инсоляции, колебания температуры, количество выпадающих осадков. Например, в засушливые годы некоторые растения аккумулируют железо, во влажные — марганец. Медь, цинк, молибден накапливаются в растениях во влажные годы. На поступление тяжелых металлов в растения оказывают влияние химический состав почв, кислотно-основные и окислительно-восстановительные условия, физические свойства, уровень микробиологической активно-

сти. Степень влияния общего химического состава почвы обуславливается совместным влиянием элементов. Так, по данным М.Я. Школьника (1974), под влиянием алюминия понижается поступление в растения хлора, кальция, железа; азот тормозит усвоение растениями марганца; калийные удобрения снижают поступление в растения железа и кобальта.

В результате воздействия антропогенных факторов происходят существенные изменения в растениях. При химическом загрязнении биосферы нарушаются естественно сложившиеся фитоценозы, нормальные процессы органогенеза, появляются специфические тератологические (по М.Д. Скарлыгиной-Уфимцевой, 1980) изменения у растений различных систематических групп, ухудшается качество сельскохозяйственной продукции. В золе растений возрастает содержание тяжелых металлов: свинца, ртути, кадмия. Существенную опасность представляет отсутствие каких-либо визуальных признаков поражения растений при опасных для человека и животных содержаниях токсикантов.

Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых возрастает по мере увеличения атомной массы. Токсичность тяжелых металлов проявляется по-разному. Многие металлы при токсичных уровнях концентраций ингибируют деятельность ферментов (медь, ртуть). Некоторые тяжелые металлы образуют хелатоподобные комплексы с обычными метаболитами, нарушая нормальный обмен веществ (железо). Такие металлы, как кадмий, медь, железо (II), взаимодействуют с клеточными мембранами, изменяя их проницаемость и другие свойства (например, разрыв клеточных мембран). Некоторые тяжелые металлы конкурируют с необходимыми растениям элементами, нарушая их функциональные роли. Например, кадмий замещает цинк, что приводит к цинковой недостаточности, вызывает угнетение и гибель растений. По чувствительности к кадмию растения располагаются в следующий восходящий ряд: томаты < овес < салат < луговые травы < морковь < редька < фасоль < горох < шпинат. Токсичность ртути зависит от вида ее химических соединений. Наиболее токсичны органические соединения: метил-, диметил- и этилртуть. Высокое содержание свинца могут подавлять рост растений, вызывать хлороз, обусловленный нарушением поступления железа.

Анализ золы различных частей растений показывает, что наибольшее количество тяжелых металлов содержится в корнях, затем в стеблях и листьях, и наконец, в семенах, клубнях, корнеплодах, т. е. растение обладает определенной защитной системой по отношению к токсикантам.

Тяжелые металлы и почвенная биота. Актуальность проблемы воздействия тяжелых металлов на почвенные микроорганизмы обусловлена тем, что именно в почве происходят процессы минерализации органических остатков. Тяжелые металлы существенно влияют на

численность, видовой состав и жизнедеятельность почвенной микробиоты. Они ингибируют процессы минерализации и синтеза различных веществ в почве, подавляют дыхание почвенных микроорганизмов, вызывают микробостатический эффект, способствуют проявлению мутагенных свойств. Высокие концентрации тяжелых металлов тормозят ферментативную деятельность в почвах — активность амилазы, дегидрогеназы, уреазы, инвертазы, каталазы. Токсичность тяжелых металлов неодинаково проявляется по отношению к различным ферментам (табл. 48).

Таблица 48. Концентрации тяжелых металлов, снижающие активность ферментов в дерново-подзолистой почве на 25 % (по С.В. Левину и др., 1989)

Ферменты	Внесено в почву, мг/кг (в расчете на металл)		
	ацетат кадмия	нитрат свинца	нитрат цинка
Каталаза	3	700	300
Дегидрогеназа	5	300	700
Инвертаза	10	1000	10 000
Протеаза	50	1000	10 000
Уреаза	100	1000	10 000

В дерново-подзолистой почве наиболее чувствительна каталаза, активность которой снижалась на 25 % при содержании тяжелых металлов; в 3 раза превышающем фоновое для кадмия; в 10 раз для цинка; и в 25 раз для свинца.

Тяжелые металлы подавляют биохимическую активность почвенных микроорганизмов, вызывают изменения их общей численности. Достоверно установлено снижение численности прокариотных микроорганизмов, олигонитрофильных и аммонифицирующих бактерий, коринеподобных и некоторых споровых бактерий, актиномицетов в почвах разных генетических типов. Относительно устойчивы к воздействию тяжелых металлов целлюлозолитические бактерии и микроскопические грибы, причем их численность может даже возрасти (по О.Е. Марфениной, 1985).

Загрязнение тяжелыми металлами проявляется в изменении видового состава комплекса почвенных микроорганизмов. Отмечается значительное сокращение видового разнообразия комплекса почвенных микромицетов и появление устойчивых к тяжелым металлам микромицетов. Наиболее чувствительны к загрязнению тяжелыми металлами микроорганизмы рода *Bacillus*, псевдомонады, стрептомицеты, многие виды целлюлозоразрушающих микроорганизмов. Грамотрицательные бактерии (*Flavobacterium spp.*, *Serratia spp.*) более толерантны к металлам, чем грамположительные.

Доминирование микроорганизмов при различном содержании тяжелых металлов (кадмий, медь, никель, ртуть и свинец) позволяет

разделить диапазон толерантности микробного сообщества на несколько участков — адаптивных зон:

1) зона гомеостаза, в которой изменяется интенсивность микробиологических процессов (возрастание суммарной биомассы);

2) зона стресса, в которой происходят существенные изменения сообщества;

3) зона резистентности — резко сокращается состав сообщества, а доминантами становятся резистентные виды микроорганизмов;

4) зона репрессии — прекращается развитие микроорганизмов на поверхности почвы (или не выявляется прямыми наблюдениями) (С.В. Левин, В.С. Гузев, 1987). Величина зоны определяется как диапазон концентраций химических веществ, в пределах которого сохраняются выделенные выше уровни толерантности.

Величина зоны гомеостаза является важным показателем, количественно отражающим степень устойчивости почвенной микробиоты к тяжелым металлам: чернозем характеризуется максимумом устойчивости, подзолистая почва — минимумом. По величине зоны гомеостаза в дерново-подзолистой почве тяжелые металлы образуют ряд с убывающей активностью: $Hg > Cd > Ni > Cu > Pb$. На этой основе в качестве признаков различных уровней загрязнения почв тяжелыми металлами были предложены следующие:

1) низкий уровень загрязнения — микробиологически не обнаруживается, определяют химическими методами по превышению фоновых уровней содержания тяжелых металлов;

2) средний уровень загрязнения — отсутствие перераспределения членов микробного сообщества при дополнительном поступлении дозы загрязняющего вещества, равной удвоенной концентрации и соответствующей величине зоны гомеостаза незагрязненной почвы; дополнительные признаки — снижение активности азотфиксации, сокращение видового разнообразия комплекса микроорганизмов, увеличение доли токсинообразующих форм, эпифитных и пигментированных микроорганизмов;

3) высокий уровень загрязнения — реакция на загрязнение высших растений; дополнительные признаки — снижение микробиологической активности, появление резистентных форм микроорганизмов.

Различную чувствительность к тяжелым металлам проявляют и почвенные простейшие, например раковинные амебы (А.С. Яковлев и др., 1985), водоросли (Э.А. Штина и др., 1984). На миграцию и аккумуляцию элементов оказывают влияние почвообитающие животные. Например термиты Средней Азии накапливают в своих телах более двух десятков химических элементов — хром, титан, никель, медь. Хорошим биоиндикатором промышленного загрязнения являются сапрофаги — диплоподы и дождевые черви, поглощающие значительные количества тяжелых металлов.

Особый интерес представляет изучение животных, являющихся

чувствительным индикатором начальных стадий загрязнения тяжелыми металлами. Они аккумулируют элементы в доступных «биологически активных» формах и отражают фактический уровень загрязнения экосистем. Почвенные животные, особенно сапрофитные группы, благодаря тесной связи с почвенными условиями и ограниченной территории обитания могут быть хорошими индикаторами химического загрязнения биосферы.

Для изучения животных — индикаторов промышленного загрязнения отбирают виды, которые соответствуют следующим критериям (по А.М. Степанову и др., 1987):

1) принадлежность к разным звеньям трофодинамической цепи (представители растительноядных, насекомоядных и хищных млекопитающих);

2) отсутствие значительных миграций;

3) широкий ареал распространения;

4) высокая эвритопность (принадлежность к разным стадиям сукцессии биогеоценоза);

5) принадлежность к естественным сообществам;

6) достаточная для химического анализа численность вида;

7) доступность методов добывания видов;

8) ограниченность числа видов.

Таким критериям отвечают следующие виды:

— обыкновенная бурозубка (*Sorex araneus*);

— европейский крот (*Talpa europaea*);

— алтайский крот (*Talpa altaica*);

— бурый медведь (*Ursus arctos*);

— лось (*Alces alces*);

— рыжая полевка (*Clethrionomys glareolus*);

— красная полевка (*Clethrionomys rutilus*).

Кроме того, в качестве биологических индикаторов загрязнения тяжелыми металлами можно использовать различные виды амфибий и рептилий (например, озерная лягушка), так как они легкодоступны для изучения, обитают у жилья человека и отражают разные уровни загрязнения.

Следует учитывать, что не всегда взятые для анализа индикаторные виды отражают воздействие химического загрязнения.

Исследования А.В. Жулидова, А.Д. Покаржевского показали, что колебания индивидуальной изменчивости токсического влияния тяжелых металлов на животных зависят не только от чувствительности отдельного организма, но и от индивидуальных особенностей аккумуляции элемента. Так, при исследовании брюхоногих моллюсков (*Lymnaea stagnalis*) и почвенных диплопод (*Rossulus kessleri*), собранных на фоновых и загрязненных участках, обнаружены как особи, реагирующие на химическое загрязнение, так и экземпляры, содержание тяжелых металлов (ртути) в которых не отличалось от их содержания на

фоновых территориях. Сходная картина распределения содержания свинца и цинка обнаружена у некоторых особей дождевого червя (*Dendrolaena octaedra*) и жулики (*Pterostichus oblongopunctatus*).

Изменчивость накопления тяжелых металлов в организме животных свидетельствует о существовании физиологических механизмов, противодействующих аккумуляции избытка токсикантов в организме, что необходимо учитывать при оценке воздействия загрязняющих веществ на природные популяции.

При выборе органов и тканей для анализа на содержание тяжелых металлов учитывают аккумулярующие свойства органов — чаще используют печень, почки, легкие. Кроме того, анализируют органы, способные передавать токсиканты из поколения в поколение: семенники у самцов и яичники у самок.

Используют также ткани и органы, которые затем передаются по цепи питания: мускулатура и жировые ткани, кости. Преимуществом животных-биоиндикаторов является то, что они адекватно отражают состояние биогеоценоза, динамику химического загрязнения, ферментативный механизм функционирования жизненно важных процессов, сходных с таковыми у человека. Располагая сведениями о содержании тяжелых металлов у млекопитающих, можно прогнозировать их поведение и дальнейшую судьбу в организме человека.

3.7. РАДИОНУКЛИДЫ В БИОСФЕРЕ

Радионуклиды, попадая в биосферу, вызывают многочисленные экологические последствия (табл. 49). В результате поверхностного стока радионуклиды могут скапливаться в понижениях, ложбинах и других аккумулятивных элементах рельефа. Нуклиды поступают в растения и энергично мигрируют по пищевым цепям. Почвенные микроорганизмы аккумулируют радиоактивные элементы, что хорошо обнаруживается методом радиоавтографии. На этом принципе разрабатываются методы идентификации микробных популяций для диагностики геохимических провинций с высоким содержанием радионуклидов.

Изучение поведения радионуклидов представляет особое значение в связи с их попаданием в цепь «почва — растение — животное — человек». Видовые различия в содержании нуклидов в растениях обусловлены характером распределения корневых систем.

По масштабам поступления радионуклидов в фитомассу растительные сообщества располагаются в следующий ряд: ковыльная степь > мятликово-овсянищевый луг > разнотравно-злаковый луг. Максимальное накопление радионуклидов наблюдается у растений семейства злаковых, затем следует разнотравье, менее всего нуклидов накапливают бобовые.

Таблица 49. Экологические последствия радиоактивного загрязнения
(по Ю.В. Новикову)

Основные крупномасштабные эффекты (поражающие факторы)	Возможные экологические последствия
Загрязнение биосферы радиоактивными продуктами	Лучевое (γ - и β -излучение) поражение экосистем, изменение электрических свойств атмосферы
Загрязнение атмосферы аэрозольными продуктами	Изменение радиационных свойств атмосферы, изменение погоды и климата, ухудшение состояния экосистем из-за уменьшения солнечного излучения
Загрязнение атмосферы различными газообразными веществами (метаном, этиленом)	Изменение радиационных свойств атмосферы, изменение погоды и климата, нарушение озонового слоя
Изменение альбедо земной поверхности	Изменение климата

Цезий-137 в почве мигрирует в вертикальном направлении вследствие фильтрации атмосферных осадков вниз по профилю почвы и капиллярного подтока влаги к ее поверхности, а также в горизонтальном направлении вследствие движения вод по поверхности почвы, переноса на мигрирующих коллоидных частицах и по корневым системам растений.

В почве цезий-137 находится в различных формах, содержание которых может значительно колебаться в зависимости от типа почв; отмечено, что от 5 до 30 % Cs-137 может присутствовать в обменной форме, от 2 до 25 % — в кислотно-растворимой и от 50 до 90 % — в фиксированной форме. Способность почв поглощать цезий-137 возрастает в ряду дерново-подзолистая < каштановая < чернозем. Особенно прочно он закрепляется минералами монтмориллонитовой группы, а также некоторыми слюдами и гидрослюдами. Тяжелыми по гранулометрическому составу почвами цезий-137 закрепляется прочнее, чем легкими, а в песчаных почвах — практически весь содержащийся в почвенном профиле Cs-137 адсорбируется незначительной по своей массе коллоидной фракцией. Поглощение цезия-137 возрастает с увеличением содержания гумуса в почве. Отмечено, что в его распределении в лесных почвах большую роль играет растительность. Так, моховой покров удерживает радиоизотопы более прочно, чем травянистый. В северных зонах Европы и Северной Америки вследствие аккумуляции радиоактивного цезия во мхах и лишайниках его повышенное содержание наблюдается в мясе северных оленей; в организме лапландцев, питающихся олениной, содержание цезия-137 на порядок выше, чем у других народов этих регионов.

В числе природных радиоактивных элементов важное значение имеют уран и радий. Уранил-карбонатный комплекс при содержании урана в растворе порядка 10^{-4} — 10^{-7} моль/л эффективно сорбируется силикагелем. Минералы с высокой ЕКО быстрее и полнее сорбируют

уранил из растворов NaCl, чем NaHCO_3 . Некристаллические оксиды-гидроксиды железа эффективнее сорбируют его, чем кристаллические формы. Сорбция урана на аморфном оксиде-гидроксиде железа из 0,01М растворов NaCl и NaHCO_3 удовлетворительно выражается уравнением Дубинина — Радусевич (модификация уравнения Фрейндлиха):

$$\ln(x/m) = \ln(X_m + B^2 \varepsilon),$$

где x/m — количество сорбированного урана, моль/г; X_m — максимальная сорбция урана в условиях опыта; B — константа, имеющая размерность энергии, а ε — определяется уравнением

$$\varepsilon = RT \ln(1 + 1/C),$$

где R — молярная газовая постоянная, кДж/моль; T — абсолютная температура; C — равновесная концентрация урана, моль/л.

Коэффициент распределения (мл/г) урана между сорбентом и раствором определяется так:

$$D = \frac{x/m}{0,001 C}$$

Сорбция радия происходит в соответствии с уравнением Фрейндлиха. Радий хорошо сорбируют клиноптилолит, иллит, нонтронит, тогда как опал и силикагель сорбируют его слабо. В целом сорбция радия на вторичных минералах значительно более интенсивна, чем сорбция урана.

Стронций-90 также легко адсорбируется почвой благодаря катионному обмену или закрепляется органическим веществом почв с образованием нерастворимых соединений. Орошение и интенсивная обработка почв могут ускорить процесс его вымывания вниз по профилю. Возможен и вынос стронция-90 поверхностными водами с последующей аккумуляцией в депрессиях (понижениях) рельефа.

Как правило, в сельскохозяйственных культурах максимальное накопление стронция-90 наблюдается в корнях, меньше — в листьях и незначительные количества — в плодах и зернах. По трофическим цепям стронций-90 легко передается животным и человеку, имеет свойство накапливаться в костях и приносит большой вред здоровью.

3.8. ПЕСТИЦИДЫ В БИОСФЕРЕ

Пестициды поступают в биосферу путем непосредственного внесения или с протравленными семенами, отмирающими частями растений, трупами насекомых; мигрируют в почве, водах. Они оказывают неодинаковое воздействие на почвенную биоту и биохимическую активность почв. Особую опасность представляют стойкие и кумуля-

тивные пестициды: триазин, симтриазин, хлордан, гептахлор — они обнаруживаются в почве спустя десять и более лет после применения. Поступая в почву, пестициды мигрируют вниз по профилю с нисходящими токами дождевых и оросительных вод, причем скорость и глубина миграции зависят от дозы токсиканта, его летучести и адсорбируемости, а также от водного и теплового режимов почвы. Остаточные количества пестицидов обнаруживают на глубине 200 см и более.

При поверхностном стоке, вызываемом осадками или орошением, пестициды перемещаются по поверхности почвы, скапливаясь в ее депрессиях. Попадая в почвенно-грунтовые воды в малых концентрациях, пестициды изменяют к худшему органолептические свойства воды (вкус, запах). Присутствие 5—10 мкг/л дихлорфенола придает воде специфический запах и делает ее непригодной для питья. В годы массового применения ДДТ на хлопковых полях этот пестицид обнаруживали в артезианских скважинах на глубине 80 м, а его концентрация в арыках превышала допустимую в 3—4, а иногда и в десятки раз.

Содержание стойких пестицидов в природных водах пока еще невысоко и составляет 10^{-7} % в пресной и 10^{-9} % в океанской воде. Однако даже такие низкие концентрации опасны из-за способности многих растений и животных накапливать эти вещества в своих тканях. Хлорпроизводные углеводороды плохо растворяются в воде, но хорошо растворимы в растительных и животных жирах, присутствующих во всех живых организмах. Накопление пестицидов в трофической цепи чрезвычайно опасно: планктон и мальки, селективно поглощающие токсиканты, сами служат пищей более крупным организмам, обитающим в океане. Если процесс концентрирования хлорпроизводных углеводородов повторяется на нескольких уровнях трофических цепей, то в конце цепей содержание токсикантов может оказаться очень высоким.

В результате аккумуляции пестицидов уменьшается численность популяций некоторых видов рыб: отравление токсикантами снижает их сопротивляемость болезням, вызывает потерю теплового равновесия со средой и ухудшает способность к воспроизведению потомства. Отмечены сотни случаев массовой гибели птиц и насекомых, а также почвенных микроорганизмов в местах интенсивного применения пестицидов. Существенное влияние пестициды оказывают на почвенную микробиоту. Гербициды триазинового ряда влияют на ферменты инвертазу и уреазу, увеличивая их активность, и подавляют активности протеазы.

При многолетнем применении хлорорганических пестицидов на 40—60 % подавляется активность фосфатазы. Процессы нитрификации ингибируют прометрин, галогенированные фенолы, нитрофенолы, хлориды, хлораты (за счет подавления цитохромной системы микроорганизмов). Гербициды угнетают дыхание почвы, процессы разложе-

ния органического вещества, дегидрогеназную и фосфатазную активность почвы.

Реакция почвенной микробиоты на пестициды варьирует от высокой устойчивости до сильной чувствительности. Под влиянием пестицидов наиболее заметно снижается численность микроорганизмов-нитрификаторов, почвенных грибов; бактерии и актиномицеты испытывают меньший стресс.

Влияние пестицидов на микробиоту существенно зависит от вида применяемого пестицида: метилбромид, хлорпикрин, метилизотиоцианат сокращают численность всех групп организмов; каптан снижает численность патогенных грибов; гептахлор и эпатаксафен — бактерий; цинеб — спорообразующих бактерий; прометрин и аретит — устойчивых к стрептомицину бактерий; эптам, дикват, атразин — грибов, а иногда и всех групп микроорганизмов (по Б.А. Бызову и др., 1987). Из систематических групп микроорганизмов наиболее сильно угнетаются грибы: *Penicillium*, *Fusarium*, *Humicola*, *Mucor*, *Trichoderma*. Из бактерий наиболее устойчивы псевдомонады, коринебактерии и флавобактерии.

Воздействие пестицидов на почвенную микробиоту не всегда негативно. Иногда она стимулируется поступлением в почву органических остатков в результате массовой гибели сорняков после применения гербицида. После обработки пестицидами возрастает количество грибов и гетеротрофных бактерий. Обработка каптаном и паратионметилом повышает численность бактерий, актиномицетов и сапрофитных грибов; линдан и дильдрин увеличивали численность аммонифицирующих, а атразин — нитрифицирующих бактерий. Установлено и индифферентное отношение некоторых микроорганизмов к пестицидам. Триазиновые гербициды не влияют на численность целлюлозоразрушающих микроорганизмов, стрептомицетов. Предполагают, что негативному воздействию пестицидов более подвержены эволюционно более древние организмы — автотрофные и diaзотрофные бактерии, генетическая основа которых формировалась в примитивной биосфере Земли в отсутствие физиологически активных соединений.

Эффективность даже весьма токсичных препаратов со временем снижается вследствие появления устойчивых форм вредителей. Так, за период с 1940 по 1980 г. число стойких к пестицидам артопод возросло в 100 раз, растительных патогенов — в 10 раз, отмечено даже возрастание числа устойчивых к биоцидам вирусов. Таким образом, широкое применение пестицидов не только не решает проблемы борьбы с сорняками, болезнями и вредителями растений, но зачастую способствует возникновению их более стойких форм.

В настоящее время разработаны математические методы, позволяющие прогнозировать опасность накопления того или иного пестицида в агроэкосистеме, и установлена шкала, позволяющая оценить токсичность пестицида в баллах (табл. 50).

Таблица 50. Балльная система оценки токсичности пестицидов
(по И.А. Соколову и М.А. Глазвской)*

Показатель вторичного эффекта пестицидов	Баллы
Устойчивость в почве, мес:	
менее 1	2
1—6	4
6—24	6
более 24	8
Влияние на процессы ферментации и биологическую активность почвы:	
не оказывает влияния	0
влияет на отдельные процессы и популяции	1
влияет на многие процессы и популяции	2
Выщелачивание по профилю почвы, см:	
не мигрируют	0
мигрируют до 15	1
мигрируют до 50	2
мигрируют глубже 50	3
Перемещение из почвы в культивируемые растения и фитотоксичное воздействие:	
не абсорбируются растениями	0
абсорбируются, но не имеют вторичного воздействия	1
абсорбируются и снижают качество урожая	2
абсорбируются, снижают качество и количество урожая и оказывают фитотоксичное воздействие на культуры	3
Реакция на фотолиз:	
разлагаются фотохимически	0
устойчивы к фотохимическому разложению	1
Оценка по максимально допустимым концентрациям, мг/кг	
а) в сельскохозяйственной продукции:	
более 1	0
1—0,1	1
0,1—0,01	2
менее 0,01	3
0	4
б) в воде:	
более 1	0
1—0,1	1
0,1—0,01	2
менее 0,01	3
0	4
Воздействие на органолептические свойства:	
а) сельскохозяйственной продукции:	
не воздействует	0

Показатель вторичного эффекта пестицидов	Баллы
воздействует	1
б) питьевой воды, допустимая концентрация, мг/кг	
более 0,1	0
0,1—0,01	1
0,01—0,001	2
менее 0,001	3
Летучесть:	
соединения не улетучиваются	0
улетучиваются, но концентрация насыщения ниже максимально допустимого предела	1
концентрация насыщения равна максимально допустимому пределу	2
концентрация насыщения равна пределу токсичности	3
Токсичность для холоднокровных животных (ЛД ₅₀ **) мг/кг:	
более 1000	1
200—1000	2
50—200	3
менее 50	4
Способность накапливаться в организме теплокровных животных, коэффициент бионакопления:	
более 5	0
3—5	1
1—3	2
менее 1	3

* Суммарное количество баллов по всем показателям: 21 и выше — очень токсичные препараты; 21—14 баллов — препараты средней токсичности; 13 баллов и ниже — препараты относительно слабotoксичны.

** ЛД₅₀ — летальная доза, вызывающая гибель 50 % подопытных животных.

Эта система оценки токсичности пестицидов позволяет подразделить их на три группы в зависимости от степени опасности загрязнения ими почвенного покрова (табл. 50). В I группу (наиболее токсичных веществ) входят многие инсектициды, зооциды и средства протравливания, во II группу — среднетоксичные и в III группу — слабotoксичные гербициды и фунгициды. Данные табл. 50 и 51 используются при составлении технологических карт применения пестицидов и очистки почв от их остаточных количеств. Одним из основных условий охраны окружающей среды от загрязнения пестицидами является использование возможно менее токсичных и менее стойких препаратов и уменьшение доз их внесения в почву.

Таблица 51. Классификация пестицидов по опасности загрязнения почвенного покрова в условиях средней полосы (по Соколову)

Группа	Препараты
I	Гранозан > ГХЦГ, гептахлор > тиодан > ширам, метафос, севин > миндан, фосфид цинка > карбатион, ДНОК, ТМТД, ПХП > ПХК
II	Атразин, симазин, ПХФ, 2,4-Д, 2,9-КМ, метилмеркаптофос > гардона, карбин, трефлан, нитрафен, тиозон, шидан-ИФК, ДДФ, карбофос, сайфос, хлорофос, купрозан, монурон, прометрин, фосфамид, фозалон > пирамин, тиллам, ТХА, трихлорметафос, фталофос
III	Хлор-ИФК, эфирсульфонат, арезин, менурон, метилнитрофос, семерон > антио, кельтан > кератан, поликарбацин, далалон, диурон, купроцин, солан > дактал, ДМХ, дихлорэтан, тедион, фигон, цинеб > фталан, пентахлорнитробензол

Экологические последствия применения пестицидов оцениваются неоднозначно. С одной стороны, при правильном применении пестициды не только не повреждают биосферу, но и существенно ее улучшают. С другой стороны, объемы вносимых в настоящее время пестицидов настолько велики, что вызывают значительные экологические сдвиги. Выявлены такие негативные аспекты воздействия пестицидов на биологические объекты, как мутагенный, канцерогенный, аллергенный. Поэтому современная стратегия охраны окружающей среды ориентируется на постоянное снижение остаточных количеств пестицидов в окружающей среде.

Проблема деградации пестицидов с помощью микроорганизмов находится в стадии научных изысканий. Обсуждается вопрос об искусственном обогащении почв и других природных сред микробными препаратами — деструкторами пестицидов. Экспериментально выделяют культуры микроорганизмов, способные трансформировать пестициды, и затем вносят их в загрязненную среду.

Способность культур к детоксикации усиливается путем их адаптации к пестицидам, а также в результате химического мутагенеза. Методами генной инженерии производят микроорганизмы-мутанты, способные эффективно разрушать ксенобиотики. Кроме того, не следует сбрасывать со счета самоочищение почв в результате деградации пестицидов различными путями: чисто химическое разрушение, фотоокисление, вымывание, улетучивание, детоксикация при участии животных и растений. Однако основным процессом биodeградации пестицидов является микробиологическое разложение и трансформация.

В процессе самоочищения почвы от пестицидов участвуют не только микроорганизмы, но и многие группы почвенных животных. Ногохвостки, клещи инактивируют пестициды, изменяя их химический состав. Крупные беспозвоночные (например, дождевые черви), а также кроты, землеройки, перемешивая почву, способствуют процессам самоочищения.

3.9. МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ В КОМПОНЕНТАХ БИОСФЕРЫ

Минеральные удобрения оказывают прямое и косвенное действие на сельскохозяйственные культуры, на почвенную биоту и, кроме того, на развитие биологических процессов в природных водах. Внесение минеральных удобрений интенсифицирует микробиологические процессы в почвах. Однако чрезмерная активизация микробиологических процессов может иметь негативные экологические последствия, приводя к ухудшению физико-химических и биологических свойств почв. Применение высоких доз азотных удобрений вызывает быструю минерализацию гумуса, азотсодержащих соединений почвы, рост газообразных потерь азота в ходе денитрификации и нитрификации, накопление нитратов в компонентах биогеоценоза; последнее может вызвать заболевания метгемоглобинемией. В результате денитрификации образуется диоксид азота, эмиссия которого в атмосферу, по мнению многих ученых, приводит к уменьшению озонового слоя, защищающего живые организмы от жесткого ультрафиолетового облучения.

Длительное применение минеральных удобрений оказывает существенное влияние на почвенную микробиоту, которое проявляется в изменениях родового и видового состава почвенных микроорганизмов, активизации и росте численности токсинообразующих видов. Применение минеральных удобрений увеличивает численность бактерий, актиномицетов и грибов в почвах (по Е.Н. Мишустину, 1972).

Рост численности микроорганизмов обусловлен повышенным поступлением в почву питательных элементов, растительных остатков. Характер действия минеральных удобрений на численность микроорганизмов зависит от совокупного влияния экологических факторов: влажности и температуры почвы, степени окультуренности, вида возделываемой культуры.

Довольно противоречивы сведения о реакции отдельных экологических группировок микроорганизмов на сельскохозяйственное загрязнение. Минеральные удобрения в умеренных дозах активизируют жизнедеятельность аэробных и анаэробных азотфиксаторов, денитрификаторов, аммонификаторов, целлюлозоразрушающих бактерий, актиномицетов, грибов, микроорганизмов автохтонной группировки. В то же время в длительно удобряемых дерново-подзолистых почвах внесение азотных удобрений отдельно и совместно с калийными привело к уменьшению числа азотфиксирующих, аммонифицирующих и целлюлозоразлагающих микроорганизмов. Напротив, внесение фосфорных и калийных удобрений, а также известкование влияет на повышение численности этих микроорганизмов.

Азотные и фосфорные удобрения способствуют активизации процесса азотфиксации. Активность азотфиксации и денитрификации в почве зависит от концентрации и форм минеральных соединений.

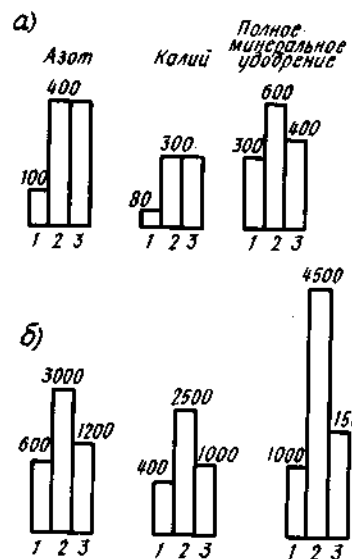


Рис. 20. Устойчивость микробной системы дерново-подзолистой почвы (1), выщелоченного чернозема (2) и типичного серозема (3) к минеральным удобрениям (по Д.Г. Звягинцеву и др., 1989):

а — величина зон гомеостаза, кг/га; б — доза, вызывающая микробный токсикоз, кг/га

по азоту, калию и NPK — минимальные для дерново-подзолистой почвы и наибольшие для выщелоченного чернозема (рис. 20).

Сходные результаты получены при сравнении локального действия аммиачной селитры и калийной соли на микробные системы почв различных генетических типов. Микробные системы почв по способности выдерживать нагрузку минеральных удобрений располагаются в следующий ряд: дерново-подзолистая почва < типичный серозем < выщелоченный чернозем.

Устойчивость микробной системы определяется типом почвы, степенью окультуривания и видом удобрения. Действие минеральных удобрений в дозах, соответствующих зоне гомеостаза, проявляется в интенсификации микробиологических процессов: возрастают общая численность микроорганизмов, скорость микробного разложения органических субстратов, азотфиксация и денитрификация. Действие минеральных удобрений имеет малую специфичность, в небольшой степени зависит от природы поллютанта и обусловлено величиной нагрузки. Отрицательное влияние длительного применения высоких

Существенное влияние на эти процессы оказывает обеспеченность почвы легкодоступным органическим веществом и фосфором.

Минеральные удобрения влияют на видовой состав спорообразующих бактерий (в том числе бактерий рода *Bacillus*). Отмечено также доминирование бактерий рода *Pseudomonas* и полное исчезновение родов *Brevibacterium*, *Moraxella*, *Alcaligenes* и *Enterobacteriaceae*. В вариантах с внесением полного минерального удобрения (NPK) обнаружено возрастание численности грибов рода *Trichoderma*, *Cladosporium*, *Fusarium*. Изменения в составе почвенных микромицетов происходят при однократном внесении удобрений, причем определенное возрастание численности характерно для *Penicillium*.

Иницированное микробное сообщество чутко реагирует на внесение минеральных удобрений. Отрицательное воздействие высоких доз минеральных удобрений оценивается по размерам зон гомеостаза и дозам, вызывающим микробный токсикоз. Величины зон гомеостаза и микробного токсикоза

доз азотных, калийных и NPK-удобрений проявляется в активизации токсинообразующих микроорганизмов и увеличении их содержания, что ведет к микробному токсикозу почвы. Важным фактором предотвращения негативных экологических последствий высоких доз минеральных удобрений является внесение органических удобрений и извести (для некарбонатных почв).

Применение высоких доз минеральных удобрений ухудшает качество сельскохозяйственной продукции, особенно в засушливых районах, где подавлен процесс восстановления нитратов. Отрицательные последствия наблюдаются у животных: возникают острые расстройства пищеварения, в организме накапливаются канцерогенные нитрозосоединения.

Избыточно вносимые минеральные удобрения в гумидных ландшафтах выщелачиваются до почвенно-грунтовых вод, поверхностным стоком сносятся в реки и озера. Это вызывает эвтрофикацию водоемов.

Наконец, минеральные удобрения оказывают прямое влияние на свойства почв, особенно на свойства кислых почв с промывным водным режимом. Как показала Л.А. Лебедева, длительное внесение минеральных удобрений без известкования вызывает нарастание актуальной и потенциальной кислотности почв, накопление токсичных соединений алюминия и марганца. В результате постепенно снижается почвенное плодородие и происходит деградация почв.

3.10. НЕФТЬ И НЕФТЕПРОДУКТЫ В БИОСФЕРЕ

Самым распространенным загрязняющим веществом гидросферы является нефть и нефтепродукты. Если учесть, что в Мировой океан и поверхностные воды суши ежегодно привносится 15—17 млн. т нефти и нефтепродуктов, а 1 т нефти покрывает тонкой пленкой акваторию средней площадью 12 км², то потенциально 150—180 млн. км² поверхности Мирового океана каждый год покрывается нефтяной пленкой. Эта оценка условна, так как не учитывает скорости разложения отдельных компонентов нефти, ее способности коагулировать, сбиваясь комками, но, тем не менее, многими исследователями отмечено, что нефтяные пятна на поверхности океанических вод между Европой и Северной Америкой уже смыкаются.

Мономолекулярный слой нефти на 50 % снижает газопроницаемость, и нефтяные загрязнения препятствуют нормальному газо- и теплообмену между атмосферой и гидросферой. Эти нарушения способны вызвать неконтролируемые изменения климата планеты, а массовая гибель фитопланктона, который, по некоторым оценкам, продуцирует около 70 % кислорода, может привести к серьезным нарушениям баланса кислорода на Земле. По меньшей мере 80 % проб природных вод в той или иной концентрации содержат нефтепродукты.

Влияние нефтяных загрязнений на жизнь океана изучено далеко не достаточно. Принято общее воздействие нефтепродуктов на состояние гидробионтов подразделять на пять основных категорий:

- 1) непосредственное отравление организмов с летальным исходом;
- 2) серьезные нарушения физиологической активности гидробионтов;
- 3) прямое обволакивание птиц и морских животных нефтепродуктами;
- 4) болезненные изменения в организме гидробионтов, вызванные внедрением углеводов;
- 5) изменение химических, биологических и биохимических свойств среды обитания.

Летальное отравление морских организмов наступает в результате прямого воздействия нефтяных углеводов на внутриклеточные процессы и особенно на процессы обмена между клетками.

В этом отношении парафиновые углеводороды с относительно короткими (C_{10} и менее) цепями менее опасны. Они проявляют наркотическое действие лишь в очень больших концентрациях, отсутствующих в нефтяных пятнах. Напротив, ароматические углеводороды, растворимые в воде, представляют большую опасность: смерть взрослых морских организмов может наступить после нескольких часов контакта с ними уже при концентрации 10^{-4} — 10^{-2} %. Смертельные концентрации ароматических углеводов для икринок и мальков еще ниже (табл. 52).

Массовая гибель морских организмов отмечается, как правило, в прибрежных районах, где их обитает особенно много. При загрязнении морской воды вдали от берегов, на больших глубинах, токсичные нефтяные фракции успевают частично испариться, частично разбавиться водой до менее опасных концентраций. Однако и в сравнительно невысоких концентрациях ароматические углеводороды нефти оказывают негативное воздействие на морские биоценозы.

Таблица 52. Чувствительность морских организмов к ароматическим углеводородам нефти (по Стокеру и Сигеру)

Морские организмы	Концентрация, вызывающая отравление, $\times 10^{-4}$
Растения	10 — 1000
Рыба (взрослые особи)	5 — 50
Личинки (все виды)	0,1 — 1,0
Обитатели морского дна (креветки)	1 — 10
Брюхоногие (улитки)	10 — 100
Двустворчатые моллюски (устрицы)	5 — 50
Морские ракообразные	1 — 10
Другие морские беспозвоночные (черви)	1 — 10

Эффекты покрытия нефтепродуктами и гибели находящихся в зоне прилива планктона, низкорастущих растений и птиц хорошо известны. Нефтепродукты нарушают изолирующие свойства оперения, а при попытке очистить перья птицы заглатывают загрязнения и погибают. Только в Северном море и Северной Атлантике нефтяные загрязнения являются причиной гибели 150—450 тыс. птиц в год. В акваториях с замедленным водообменом (заливы, бухты) наблюдается почти полное уничтожение морской флоры и фауны. Нефтяные разливы в реках создают в межсезонный период непроходимый барьер для некоторых видов рыб, чувствительных к углеводородному загрязнению.

Поражение морских организмов в результате накопления ароматических углеводов в их тканях может происходить даже при очень низком содержании нефтепродуктов, если обитатели моря сравнительно долго пребывают в загрязненной ими среде. Присутствие полициклических ароматических углеводов не только ухудшает вкус съедобных организмов, но и опасно, так как эти вещества являются канцерогенным. Так, концентрация канцерогенных многоядерных углеводов в ткани мидий, выловленных в районе порта Тулон (Франция), достигала 1,3—3,4 мг/кг сухого вещества.

Попадание нефтяных углеводов в почву также вызывает негативные последствия. В районах нефтедобычи и нефтепереработки наблюдается интенсивная трансформация морфологических и физико-химических свойств почв. Глубина их изменения зависит от продолжительности загрязнения, состава и концентрации компонентов нефти, ландшафтно-геохимических особенностей территории и проявляется в смещении pH почвенного раствора в щелочную сторону, повышении общего содержания углерода в почве в 2—10 раз, а количества углеводов в 10—100 раз.

Существенно меняются морфологические свойства почв: усиливается кутанообразование, происходит изменение цветовых характеристик почвенного профиля в сторону преобладания серо- и темно-коричневых оттенков, ухудшается структура почвы. Конечным результатом нефтяного загрязнения является формирование почвенных ареалов с необычными для зональных условий чертами, зональные типы сменяются техногенными модификациями, снижается продуктивность почв вплоть до необходимости вывода загрязненных земель из сельскохозяйственного оборота.

Несмотря на опасные последствия от загрязнения нефтью и нефтепродуктами, в небольших количествах нефть и некоторые ее компоненты оказывают стимулирующее действие на почвенную биоту: она является энергетическим субстратом для микроорганизмов, стимулирует рост некоторых почвенных грибов — *Paecilomyces*, *Fusarium*. Некоторые виды *Sclerotinia* обнаружены в почве, насыщенной нефтепродуктами. Эти виды целесообразно использовать в качестве биоиндикаторов на нефтяное загрязнение.

Токсичность нефти объясняется присутствием летучих ароматических углеводородов (толуол, ксилол, бензол), нафталина и ряда других фракций нефти. Эти соединения легко разрушаются и удаляются из почвы. Поэтому период острого токсического действия нефти сравнительно короток. В составе нефти также содержатся метан и пропан, которые окисляются соответствующими видами микроорганизмов: представители группы аэробных грамотрицательных бактерий родов *Pseudomonas*, *Methylococcus*, *Methylobacter*, *Methylosinus*. Метаноокисляющие микроорганизмы широко распространены в почвах газоновых районов, а также там, где идет энергичный распад органических веществ в анаэробных условиях. Микроорганизмы, использующие высшие члены гомологического ряда алканов, являются обычными обитателями почв нефтеносных районов и служат индикаторами нефтяных месторождений или нефтяных загрязнений.

Различным уровням нефтяного загрязнения почв соответствуют особые микробные системы (по Д.Г. Звягинцеву, В.С. Гузеву). Н и з к о м у у р о в н ю загрязнения соответствуют флуктуационные изменения микробной системы почв, затрагивающие интенсивность микробиологических процессов.

С р е д н и й у р о в е н ь загрязнения приводит к возникновению сукцессионных изменений, которые выражаются в перераспределении степени доминирования микробных видов. Этот уровень загрязнения сопровождается устойчивыми нарушениями нормального функционирования почвенной микробиоты.

В ы с о к и й у р о в е н ь загрязнения характеризуется нарастанием сукцессионных изменений в микробной системе, полной сменой состава микроорганизмов. Доминирующее положение занимают микроорганизмы, резистентные к данному загрязняющему веществу. Очень высокому уровню загрязнения соответствует практически полное подавление активности микроорганизмов.

Длительное воздействие нефти на почву приводит к изменениям микробиологических свойств почвы. Появляются специализированные формы микроорганизмов, способные окислять твердые парафины, газообразные углеводороды, ароматические углеводороды; это — бактерии родов *Arthrobacter*, *Bacillus*, *Brevibacterium*, *Nocardia*, *Pseudomonas*, *Rhodococcus*, спорогенные дрожжи родов *Candida*, *Cryptococcus*, *Rhodotorula*, *Rhodosporidium*, *Sporobolomyces*, *Totulopsis*, *Trichosporon*. Нефтяное загрязнение влияет на изменение численности актиномицетов, грибов, причем наименее чувствительны грибы *Rhizopus nigricans*, *Fusarium moniliforme*, *Aspergillus flavus* и *A. ustus*. Чувствительными к воздействию нефти являются нитрифицирующие бактерии. В присутствии значительных количеств нефти подавляется развитие целлюлолитических микроорганизмов. Высокую чувствительность к нефти проявляют зеленые и желтозеленые водоросли.

Токсическое действие нефти на высшие растения изучено в лабо-

раторном эксперименте на примере кресс-салата и костреца безостого. Посев растений сразу после загрязнения сопровождался гибелью растений. Даже через год после внесения нефти на этих участках не удалось получить урожая, так как всхожесть семян составила менее 50 %.

Почвенные беспозвоночные также угнетаются высокими дозами нефти. В лабораторном опыте это было показано на примере микроскопических клещей *Tyrophagus putrescentiae*.

В полевых экспериментах даже при дозе 8 л/м² происходит полное угнетение всех зоологических групп, причем в первую очередь погибают крупные беспозвоночные, более устойчивы простейшие (по Э.А. Штине, 1985).

В биогеоценозах осуществляются процессы самоочищения от нефти, причем скорость процесса самоочищения зависит от биоклиматической обстановки. Так, в серо-коричневых солонцеватых почвах в условиях недостаточного увлажнения содержание нефти за 12 мес. снизилось на 65 %. В подзолистых и дерново-подзолистых почвах в условиях переувлажнения содержание нефти снижалось быстрее. Самая низкая скорость самоочищения характерна для почв супераквальных ландшафтов. Наложение вторичного оглеения в почвах автономных ландшафтов также снижает самоочищающие функции почв. Зная естественные механизмы и скорость самоочищения почв, можно разрабатывать методы очистки почв от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.

3.11. ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПОСЛЕДСТВИЯ ПРОМЫШЛЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОЦЕНОЗОВ

Важная роль почвы в сохранении структуры биосферы требует прежде всего организации контроля за состоянием почвенного покрова. Экотоксикологические исследования воздействия предприятий цветной металлургии на почвенный и растительный покров за последние годы позволили оценить изменения природной среды вблизи источников загрязнения, изучить степень неблагоприятного воздействия на почвенную биоту и наметить пути преодоления опасных токсикологических ситуаций.

Предприятия цветной металлургии располагаются в различных почвенно-биоклиматических регионах. Воздействие выбросов этих предприятий на компоненты биосферы оказывается весьма различным в аридных и гумидных зонах, хотя существуют и некоторые общие закономерности, независимые от почвенного типа и природно-климатической обстановки. Несмотря на всю сложность движения воздушных масс в различных почвенно-климатических регионах, потоки газопылевых выбросов и их выпадение на поверхность почвы соответствуют в целом розе ветров в нижних слоях атмосферы с учетом особенностей рельефа и характера поверхности. Количество поллю-

тантов убывает в степенной зависимости с расстоянием от источника выбросов. Вблизи импактного (точечного) источника загрязнения выделяют обычно от трех до пяти зон с повышенным (по сравнению с фоновым) в десятки и сотни раз уровнем содержания тяжелых металлов (табл. 53). На расстоянии 0,5—0,75 км от предприятий выделяется так называемая охранный зона, где содержание тяжелых металлов не контролируется. Аналогичные зоны загрязнения выделяют и для растительного покрова.

Зоны высокой степени загрязнения почв, их размеры и протяженность тесно связаны с векторами розы ветров. Рельеф, городские постройки изменяют направление и скорость движения приземного слоя воздуха. Долины рек, вытянутые депрессии служат коридорами, по которым устремляются потоки воздуха, тогда как повышения рельефа могут служить препятствием и приводить к инверсии воздушного потока. Штили и туманы могут способствовать выпадениям осадков вблизи источника поллютантов на небольшой территории.

Таблица 53. Зоны загрязнения и уровень содержания тяжелых металлов в почве

Зона	Расстояние от источника, км	Отношение содержания тяжелых металлов в почвах зоны к их содержанию в фоновых почвах
Охранный зона предприятия	0,5—0,75	> 100
I	0,75—1,5	200—500
II	2—4	50—10
III	4—8	5—2
IV	8—20	2—1,5
Фон	20—50	1

Площадь воздействия промышленных предприятий может достигать 1000 км² для высокобуферных экосистем, возрастая в несколько раз в случае малобуферных, «расшатанных» экосистем, например в тундровой подзоне. Как правило, предприятия цветной металлургии расположены вблизи источников воды — рек и озер. При недостаточной очистке сбросов в реки поступает большой набор поллютантов непосредственно от импактного источника. Кроме того, загрязняющие вещества могут поступать в виде взвесей и в растворимых формах. Как показано на примере промышленных районов, в которых применяется орошение полей водами с повышенным содержанием тяжелых металлов, содержание токсикантов в верхних пахотных горизонтах может достигать значительных величин на расстоянии до 20 км от источника.

Влияние оросительных вод на загрязнение почв и общую экологическую ситуацию наглядно иллюстрируют результаты исследований Григоряна, проведенных в ряде районов Армении. Часть данных на примере коричневой лесной остепненной почвы приведена в табл. 54.

В почве, орошаемой загрязненными водами р. Дебед (в которую сбрасывают отходы металлургического предприятия Алаверди), содержится в верхних горизонтах примерно в 2 раза больше меди, в 1,2—3 раза больше никеля, в 1,5 раза — марганца, в 5—7 раз — молибдена, в 5—10 раз больше цинка, чем в почвах незагрязненных.

Таблица 54. Валовое содержание некоторых металлов в коричневой лесной остепненной почве (по Григоряну, 1990)

Почва	Горизонт	Глубина, см	Валовое содержание металлов							
			г/кг				мг/кг			
			Fe	Ti	Cu	Mn	Mo	Ni	Zn	Pb
Незагрязненная, орошаемая водами р. Шнох	A1	0—26	37	4,0	61	938	8	32	25	13
	B1	26—50	38	3,8	74	902	6	29	32	15
	B2	50—75	34	3,7	58	908	5	30	31	10
	B3	75—95	31	3,8	69	936	5	23	22	12
	BC	95—116	31	3,6	70	826	4	23	18	8
Загрязненная, орошаемая водами р. Дебед	A	0—26	46	6,1	162	1455	44	62	240	36
	B1	25—46	42	6,4	144	1105	35	82	164	62
	B2	46—62	41	6,2	90	1013	28	61	106	55
	B3	62—81	39	5,3	81	978	28	49	67	55
	BC	81—100	40	5,5	85	810	29	42	60	19

Характерно, что содержание таких элементов, как железо и титан, практически не изменилось, что понятно, поскольку они не входят в состав загрязняющих веществ оросительных вод. Второй характерный признак — наибольшее накопление загрязняющих элементов в верхних горизонтах почв, что однозначно указывает на их происхождение — привнос с оросительными водами.

Такие уровни загрязнения отразились и на содержании подвижных, доступных растениям форм соединений тяжелых металлов. Их количество также увеличилось в 1,5—2 и даже в 5 раз. Эти изменения отразились на почвенной биоте, общих свойствах почв и почвенном плодородии. В частности, резко снизилась активность почвенных ферментов: инвертазы, фосфатазы, уреазы, каталазы; примерно в 2 раза снизилось продуцирование CO₂. Ферментативная активность — хороший интегральный показатель экологической обстановки в системе «почва — растение». На загрязненных почвах резко снизилась и урожайность различных культур. Так, урожай томатов (ц/га) в среднем снизился от 118,4 до 67,2; огурцов — от 68,3 до 34,2; капусты — от 445,7 до 209,0; картофеля — от 151,8 до 101,3; яблок — от 72,4 до 32,6 и персиков — от 123,6 до 60,6.

Аналогичные результаты получены и на других почвах. Таким образом, вопрос о загрязнении почв является комплексным: сама почва может загрязняться, а загрязненная почва также становится источни-

ком загрязнения. Почва одновременно служит акцептором загрязняющих веществ и их донором для других природных сред, так как является центральным звеном в биогеохимических циклах различных элементов и соединений.

В окружающую среду поступает большое число элементов с эманациями предприятий цветной металлургии: до 10—20 элементов, причем до 4—6 приоритетных, или главных. Поллютанты часто не связаны с основной продукцией предприятия, а входят в состав примесей. Так, вблизи свинцово-плавильного завода приоритетными загрязнителями кроме свинца и цинка являются кадмий, медь, ртуть, мышьяк, селен, а около предприятий, выплавляющих алюминий, — фтор, мышьяк, бериллий. Поэтому экологические последствия в окрестностях промышленных предприятий могут быть вызваны не основной продукцией, а примесями или используемыми реагентами. Значительная часть выбросов предприятий попадает в глобальный круговорот: до 50—60 % свинца, цинка, меди и до 90 % ртути.

Интенсивное действие предприятий часто наблюдается на небольших площадях. Это вызвано тем, что в воздухе вблизи предприятий содержание токсикантов — тяжелых металлов, соединений мышьяка, фтора, оксидов серы, серной кислоты, иногда соляной кислоты, цианидов — бывает столь велико, что иногда достигаются уровни ПДК. В этих случаях гибнет травяной покров, лесные насаждения. Начинается смыв почв, развиваются эрозионные процессы, образуются глубокие овраги, сильно загрязняются почвы террас и поймы. До 30—40 % поллютантов из почвы поступает в грунтовые воды.

В экстраридной зоне значительная буферность почв способствует некоторому смягчению негативного воздействия, но лишь до известного предела. Почва служит мощным барьером для потока поллютантов, что обусловлено высокой почвенной емкостью поглощения. Расчеты показывают, что черноземы способны только в пахотном горизонте прочно фиксировать до 100—150 т свинца, подзолистые — до 25—35 т/га. Почва способна с течением времени активно трансформировать поступающие в нее соединения. В этих реакциях принимают участие минеральные и органические компоненты, возможна также трансформация биологическим путем. При этом водорастворимые соединения переходят в ионообменные, труднорастворимые (оксиды, гидроксиды, соли с низким произведением растворимости), органическое вещество образует с ионами тяжелых металлов комплексные соединения. Взаимодействие с почвой происходит по типу реакций сорбции, осаждения — растворения, комплексобразования, образования простых солей. Скорость процесса трансформации зависит от реакции среды, содержания тонкодисперсных частиц, количества гумуса.

Для экологических исследований последствий загрязнения почв тяжелыми металлами существенное значение приобретают concentra-

ция и формы нахождения тяжелых металлов в почвенном растворе, так как подвижность тяжелых металлов тесно связана с составом жидкой фазы. Низкая растворимость оксидов и гидроксидов тяжелых металлов наблюдается в почвах с нейтральной или щелочной реакцией. Мобильность тяжелых металлов наиболее высока при сильноокислой реакции почвенного раствора, поэтому токсическое влияние тяжелых металлов в сильноокислых таежно-лесных ландшафтах может быть более существенным по сравнению с почвами нейтральных или щелочных ландшафтов.

В общем виде, учитывая растворимость соединений различных тяжелых металлов, можно расположить их по токсичности в зависимости от степени кислотности в следующий убывающий ряд: кадмий ≥ никель ≥ цинк ≥ марганец ≥ медь ≥ свинец ≥ ртуть.

На токсичность влияют состав и свойства почвы, от которых зависит прочность фиксации поступающих в нее соединений тяжелых металлов. Помимо перечисленных факторов на токсичность оказывает влияние совместное действие элементов: в каких соотношениях и в какой форме они поступают в почву.

Среди предприятий цветной металлургии наиболее сильное экологическое воздействие на окружающую среду оказывают комбинаты, расположенные в тундровой подзоне. Специфические природно-климатические условия (суровая почвенно-гидрологическая обстановка при наличии вечной мерзлоты) резко сокращают продолжительность периода, в течение которого возможна водная миграция минеральных и органоминеральных соединений элементов-поллютантов. Глееобразование способствует переходу ряда элементов в закисные формы, образующие более легко растворимые соединения.

Наблюдается также резко выраженное перераспределение загрязняющих веществ между трансэлювиальными и аккумулятивными ландшафтами: содержание меди в аккумулятивных ландшафтах в 2—5 раз, иногда в 15—25 раз выше, чем в почвах трансэлювиальных ландшафтов. Для никеля эти соотношения также высоки и достигают 15-кратного уровня. Поэтому степень экологических нарушений в аккумулятивных ландшафтах нарастает. В тундровых почвах естественные уровни содержания меди, никеля, кобальта находятся в пределах, близких кларковым значениям для фоновых территорий. Но уже вблизи комбината, на территории зоны влияния выбросов предприятий содержание тяжелых металлов достигает существенных величин. Уровни содержания элементов в таких почвах превышают фоновые для меди в 100 раз и более, для никеля — в 50 раз, для кобальта — в 4,5 раза.

Для чувствительных к техногенному воздействию тундровых биотенозов такие масштабы загрязнения чрезвычайно опасны. Вследствие техногенного пресса при неоднородности почвенного покрова и дифференцированной чувствительности растений к поллютантам происходят существенные изменения флористического состава: на площади

до 500 км² вокруг источника выбросов погибают лишайники — надежный индикатор неблагоприятных воздействий, древесные породы; образуется пустынная территория с мертвыми деревьями.

Сильное воздействие на окружающую среду оказывают выбросы предприятий цветной металлургии, расположенных в подзоне кислых подзолистых и дерново-подзолистых почв. Низкобуферные, ненасыщенные основаниями и малогумусные дерново-подзолистые почвы с преобладанием агрессивных органических соединений в условиях высокой кислотности, так же, как и тундровые биоценозы, испытывают значительное воздействие загрязняющих веществ.

Накопление поллютантов в гумусовом горизонте в условиях кислой среды в два раза и более превышает таковое в материнской породе; в присутствии определенного количества органических и неорганических лигандов тяжелые металлы трансформируются в более подвижные, миграционно-способные соединения, которые поступают в нижележащие слои, в почвенно-грунтовые воды и за пределы данного техногенного ландшафта, усиливая неблагоприятное экологическое воздействие. Негативное влияние тяжелых металлов существенно осложняется из-за присутствия оксидов серы в составе газопылевых выбросов.

В почвах, особенно расположенных в трансэлювиальных ландшафтах, развиваются процессы сноса верхних гумусовых и нижележащих горизонтов в результате водной эрозии, что приводит в конечном итоге к образованию техногенной пустыни. В низкобуферных ландшафтах тундровых и дерново-подзолистых почв неблагоприятные экологические последствия химического загрязнения прослеживаются визуально: это проявляется в поражении древесного и кустарникового ярусов, частичном или полном отсутствии травяного покрова, смене отдельных растительных видов, развитии эрозионных процессов, образовании территорий техногенного происхождения.

Влияние предприятий, расположенных в высокобуферных ландшафтах аридного или семиаридного климата (черноземы, каштановые почвы, сероземы), во многих случаях визуально не прослеживается. Несмотря на высокое содержание тяжелых металлов в почвах и растениях таких ландшафтов, даже вблизи источника выбросов существенных внешних изменений не происходит и ландшафт визуально не производит впечатления техногенно нарушенного. В условиях нейтральной или щелочной реакции почвенного раствора, присутствия значительного количества гумусовых соединений, преобладания фракций тяжелого механического состава с большой удельной поверхностью тяжелые металлы находятся в неактивной, малодоступной форме и накапливаются преимущественно в верхней части почвенного профиля. Конечно, если объем выбросов в атмосферу не уменьшается со временем, то неизбежно буферные свойства почвы по отношению к загрязняющим веществам будут исчерпаны и начнут происходить необратимые нарушения.

Подводя общие итоги, можно выделить следующие основные этапы в реакции почв на техногенное воздействие, в эволюции их от естественного состояния до техногенно нарушенного:

- 1) накопление химических загрязняющих веществ до критического уровня;
- 2) значительное изменение физических и химических свойств почв — сдвиги в неблагоприятную сторону значений pH, емкости катионного обмена, потеря почвенной структуры;
- 3) неблагоприятное воздействие почвенных условий на растительный покров, угнетение почвенной биоты и высших растений;
- 4) развитие процессов эрозии, дефляции;
- 5) полное разрушение почвенных горизонтов, деградация почв;
- 6) образование техногенной пустыни.

Конечно, почва имеет значительную емкость поглощения и устойчивость по отношению к загрязняющим веществам. В почве осуществляются процессы трансформации различных соединений, в том числе экологически опасных, причем могут происходить как процессы превращения в малотоксичные, инертные или малодоступные растениям соединения, так и увеличение относительной токсичности химических соединений вследствие растворения в кислой среде.

Химические загрязняющие вещества задерживаются почвой на различных геохимических барьерах — карбонатном, окислительно-восстановительном и др. Несмотря на протекторные свойства почвы, существуют пределы и уровни техногенного воздействия на окружающую среду, превышение которых приводит к необратимым последствиям. В экстремальных случаях техногенное воздействие приводит к такому глубокому изменению свойств почвы, что рекультивация возможна только путем создания нового почвенного слоя, что требует длительного времени и очень высоких затрат труда и материалов.

3.12. ВОЗДЕЙСТВИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ НА ЧЕЛОВЕКА

Различают два вида воздействий химических загрязняющих веществ на организм человека: *специфическое*, приводящее к возникновению определенных заболеваний в результате избирательного воздействия на органы и системы организма, и *неспецифическое*, при котором действие элементов способствует росту болезней, этиологически связанных с другими факторами (по Буштуевой, Слутанко, 1979). Специфическое действие проявляется при значительных дозах поллютантов, неспецифическое — при низких.

Специфическое действие характерно для большинства загрязняющих веществ, в том числе ртути, кадмия, свинца, мышьяка, фтора (табл.

55). Например, при действии избыточных количеств фтора поражаются кальцинированные ткани и возникает флюороз. Загрязнение рисовых почв кадмием приводит к увеличению содержания элемента в пище в десятки раз, в результате чего развивается специфическое заболевание «итай-итай». В Японии загрязнение рыбы ртутью вызвало тяжелую болезнь *минамата*. В Ираке были зарегистрированы случаи отравления хлебом, выпеченным из пшеницы, протравленной фунгицидами. Применение высоких доз минеральных удобрений вызывает также отравление и различные заболевания.

Таблица 55. Токсичные и потенциально токсичные вещества природно-антропогенных экосистем

Вещество	Источник поступления в среду	Содержание в среде	Поступление в организм человека	Заболевание
Бор	Природные воды	В питьевой воде борных провинций	С водой	Поражение почек и желудочно-кишечного тракта, эндемичные энтериты
Железо	Промышленное производство	Железная посуда, природная вода	С пищей, водой	Цирроз печени, заболевание кровеносной системы
Иод	Морская вода, вулканическая деятельность, почва	В некоторых почвах повышенное содержание, но 10 % населения мира живет при эндемическом недостатке иода	С воздухом (ПДК 1 мг/м ³), водой	Рак щитовидной железы, эндемический зоб и другие эндокринные заболевания — при недостатке иода
Кадмий	Выплавка цветных металлов, удобрения, пестициды, рудники	В воздухе близ предприятий до 0,5 мкг/м ³ , обычно 0,02—0,05 мкг/м ³ , в городах — от 0,02 до 370 мкг/м ³ , вдали от них от 0,004 до 0,026 мкг/м ³	С водой (ПДК 0,01 мг/л), пищей, воздухом	Протеинурия, почечные болезни, итай-итай, остеопороз, рак предстательной железы
Марганец	Выплавка металлов, удобрения, жидкое топливо	Накапливается в воздухе близ производства и в некоторых предметах: линолеуме, спичках, пиroteхнических изделиях; в воздухе городов до 10 мкг/м ³	С воздухом	Прогрессирующие поражения центральной нервной системы, летаргия, синдром Паркинсона, пневмония
Медь	Медные промышленные продукты, почва	Латунные электротехнические изделия, посуда, химикаты, красители	С водой и пищей	Инттоксикация, анемия, гепатиты
Молибден	Почва, природные воды, выплавка металлов	В сплавах, красителях, стеклах, смазках, в почвах некоторых районов	С воздухом (ПДК 4—5 мг/м ³), пищей, водой	Нарушение центральной нервной системы, эндемическая атаксия, подагра

Продолжение табл. 55

Вещество	Источник поступления в среду	Содержание в среде	Поступление в организм человека	Заболевание
Мышь-як	Промышленное производство, пестициды	Протравленное зерно, обработанная гербицидами почва, в воздухе городов до 0,02 мкг/м ³ , близ источников выброса — выше; в пиве — до 15 мкг/л	С водой (ПДК 0,05 мг/л), пищей, пивом	Инттоксикация, рак легких и кожи, нарушение функций желудка, меланоз кожи, периферические невриты и др.
Никель	Промышленное производство никелированных изделий	Накапливается в морских организмах, в никелированной посуде, в воде 1—70 мкг/л	С воздухом, пищей	Бронхиальный рак, дерматиты, интоксикация, аллергия
Нитраты и нитриты	Удобрения, отходы животноводства	В водах обычно до 10 мг/л, в воздухе до 1—40 мкг/м ³ , в почвенных водах иногда более 300 мг/л	С водой (ПДК 45 мг/л), пищей	Метгемоглобинемия
Нитрозосоединения	Удобрения, пестициды, пищевые добавки	В обработанных нитритами мясных продуктах, в рыбе	С водой, пищей	Рак, мутагенное и тератогенное действие
Оксиды азота	Двигатели внутреннего сгорания	Много в воздухе больших городов с интенсивным транспортным движением	С воздухом	Инттоксикация, респираторные заболевания
Ртуть	Добыча и производство, пестициды, сжигание органического топлива	Обычно в воздухе до 0,05 мкг/м ³ , в пресных водах до 0,2, в морской воде до 0,3, при загрязненной воде — до 5, в пунктах сброса — до 50 мкг/л	С водой (ПДК 0,001 мг/л), воздухом (пары ртути), пищей (ПДК 0,3 мг в неделю)	Инттоксикация, болезнь Минамата, параличи, психическая неполноценность новорожденных
Свинец	Выплавка металлов, пестициды, двигатели внутреннего сгорания, придорожная пыль, почва вокруг предприятий	Обычно в воде до 10 мкг/л, в морской — 7, в осадках дна — до 3000 мкг/л, в воздухе городов — 2—4 мкг/м ³ ; вдали от них — до 0,2; в целинных почвах — 8—20 мкг/кг, в культурных — до 300 мкг/кг	С воздухом (ПДК 0,01—0,2 мг/м ³), водой (ПДК 0,1 мг/л), пищей	Инттоксикация, поражение центральной нервной системы, печени, почек, мозга, половых органов
Селен	Морские отложения, вода	Обычно в воде 3—5 мкг/л, вблизи месторождения — до 50—300 мкг/л	С водой (ПДК 0,01 мг/л)	Кишечные нарушения, дерматиты, селеноз, артриты
Фтор	Природные воды, алюминиевая и силикатная промышленность, удобрения	В воздухе городов от 0,05 до 2 мкг/м ³ , вдали от них до 0,1 мкг/м ³ , в воде обычно более 0,5 мг/л	С водой, воздухом	Флюороз, зубные и костные болезни

Вещество	Источник поступления в среду	Содержание в среде	Поступление в организм человека	Заболевание
Хром	Химическая промышленность	В сплавах, красителях, лубрикатах, огнеупорном кирпиче	С воздухом	Бронхиальный рак
Цианиды	Химическая промышленность, пестициды, биометаллизм	Загрязняет некоторые пищевые продукты	С водой (ПДК 0,05 мг/л)	Интоксикация
Цинк	Выплавка цветных металлов	В оцинкованной посуде, в воздухе предприятий	С воздухом (ПДК 5 мг/м ³)	Интоксикация

Общетоксическое действие высоких доз тяжелых металлов на человека или животных приводит к поражению или изменению деятельности важнейших систем организма: центральной и периферической нервной системы, кроветворения, внутренней секреции. Загрязняющие вещества наряду с общетоксическим воздействием обладают специфическим влиянием на репродуктивную функцию, способствуют возникновению злокачественных новообразований, нарушению аппарата наследственности. Кадмий, хром, никель, свинец, ртуть влияют на половые клетки, специфическое канцерогенное действие оказывают мышьяк, кобальт, кадмий, хром, никель, ПАУ, некоторые пестициды.

Химические загрязняющие вещества избирательно накапливаются в различных органах и тканях человека и животных. Обычно они аккумулируются в органах с интенсивными биохимическими процессами — в печени, почках, эндокринных железах. Наибольшую опасность представляет возможность проявления негативного воздействия на организм через десятилетия и в последующих поколениях. Так, в результате загрязнения атмосферного воздуха в промышленных районах проявляются неспецифические биореакции в виде увеличения заболеваемости и смертности, снижения средней продолжительности жизни, нарушения иммунной системы, морфологического состава крови, физического развития детей. Специфические изменения слуха наблюдают при воздействии на население содержащих мышьяк выбросов теплоэлектроцентралей, флюороз — вблизи криолитовых производств с выбросами фтора. Повышенная смертность от рака органов дыхания обнаружена у людей, проживающих в зоне воздействия металлургических заводов, кожные заболевания — вблизи алюминиевых, сталелитейных и суперфосфатных предприятий.

Существенное влияние на человека могут оказывать пестициды.

Человек стоит в конце трофической цепи, и, следовательно, стойкие пестициды не могут не аккумулироваться в его организме, вызывая при определенных концентрациях болезненные изменения. Так, по данным ЮНЕП (1986), за один год в мире отравляется пестицидами около одного миллиона человек, причем от 5 до 20 тыс. из них — смертельно.

Наконец, особое внимание уделяется в настоящее время влиянию радиоактивности. Современная медицина связывает распространение многих инфекционных и хронических заболеваний (пневмония, эмфизема, болезни сердца и почек, диабет, паралич) с повышением радиационного фона на Земле или с так называемыми малыми дозами облучения. Давно известно, что радиоактивное облучение вызывает раковые заболевания, в том числе лейкемию — рак крови, причем риск заболевания прямо пропорционален величине облучения. Профессиональные заболевания такого рода многократно отмечены у шахтеров, урановых рудников, работников, использующих светящиеся радиевые краски, работающих на ядерных реакторах и предприятиях по переработке ядерного топлива, врачей-радиологов.

Радиоактивное облучение, даже эпизодическое и очень малыми дозами (например, при обследовании женщин во время беременности), повышает риск заболевания детей лейкемией или рождения детей с врожденными дефектами и аномалиями. Вред, связанный с накоплением в организме радионуклидов, может быть индивидуальным (например, развитие рака) или генетическим, когда возрастает частота мутаций и появляется потомство с врожденными уродствами. Риск воздействия на здоровье человека малых количеств радиоактивных веществ, содержащихся в воздухе, воде, почве, пище, недооценивается примерно в 100—1000 раз. В условиях постепенного повышения естественного радиационного фона на нашей планете несоблюдение правил техники безопасности при добытии, транспортировке, переработке и использовании радиоактивных изотопов может привести к необратимым нарушениям генофонда и гибели не только отдельных популяций, но и видов растений и животных и тяжелых генетических и соматических нарушений у человека.

Но и эти опаснейшие экологические последствия повсеместного и не всегда оправданного применения радиоактивных веществ не идут ни в какое сравнение с катастрофическими последствиями, которые имели бы военное использование современного ядерного оружия. Так, при ядерном ударе мощностью несколько тысяч мегатонн может образоваться зона с суммарными дозами излучения более 1—4 Зв (100—400 бэр) почти на всей территории Европы и средней части Северной Америки. Массовые пожары, возникающие непосредственно после ядерного взрыва, выделили бы в атмосферу огромные количества оксидов углерода (IV) и азота, сажи и других аэрозольных частиц, что привело бы к снижению интенсивности солнечного излучения и

резкому снижению температуры на поверхности Земли («ядерная зима»). При ядерном взрыве такой мощности может нарушиться озоновый слой атмосферы и произойдут существенные сдвиги в функционировании земных и водных экосистем, т. е., по существу, возникнут глобальные изменения биосферы.

3.13. ПОНЯТИЕ О ФИТОТОКСИЧНОСТИ

Токсичностью называется способность различных химических элементов или их соединений оказывать вредное воздействие на микроорганизмы, растения, животных, человека. Понятие «токсичность» относится не к определенным элементам, например к тяжелым металлам, а к любым химическим загрязняющим веществам, поступающим в биосферу в высоких концентрациях. В настоящее время общепризнанным является утверждение, что нет токсических веществ, есть токсические концентрации.

Среди большого набора химических загрязняющих веществ наиболее изучено токсическое воздействие тяжелых металлов на растения, или фитотоксичность. Токсическое воздействие тяжелых металлов на растения проявляется:

- 1) в изменении проницаемости клеточных мембран (Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, Hg, I, Pb);
- 2) в реакции тиольных групп с катионами (Ag, Hg, Pb);
- 3) в конкуренции с жизненно важными метаболитами (As, Sb, Se, Te, W, F);
- 4) в сродстве к фосфатным группам и активным центрам в АДФ и АТФ (Al, Be, Se, Y, Xr);
- 5) в замещении жизненно важных ионов (преимущественно макроэлементов — Cs, Li, Rb, Se, Sr);
- 6) в захвате в молекулах позиций, занимаемых жизненно важными функциональными группами типа фосфата и нитрата (арсенат, фторид, борат, селенат, теллурат, вольфрамат) (по А. Кабата-Пендиас, 1989).

Оценка фитотоксичности очень сложна и зависит от множества факторов, в частности от соотношения ионов и их соединений в растворе: токсичность арсената и селената снижается в присутствии избытка фосфата или сульфата.

Фитотоксичность металла в растворе существенно обуславливает его анион. Так, сульфаты меди и никеля более токсичны для растений, чем нитраты и хлориды, для кобальта различий не обнаружено. Предложен следующий убывающий ряд фитотоксичности: $Ni < Cu < Co < Mn < Zn$ (по Ю.В. Алексееву, 1987). Тяжелые металлы являются протоплазматическими ядами, токсичность которых увеличивается с возрастанием атомной массы.

Тяжелые металлы подразделяют на группы:

1) очень токсичные — оказывают вредное воздействие на тест-организмы при концентрации в растворе менее 1 мг/л: Ag^+ , Be^{2+} , Hg^{2+} , Sn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , CrO_4^{2-} ;

2) умеренно токсичные — оказывают ингибирующее воздействие при концентрациях 1–100 мг/л: As, Se, Al, Ba, Cd, Cr, Fe, Mn, Zn, арсенаты, бораты, броматы, хлораты, перманганаты, молибдаты, антионаты, селенаты;

3) слаботоксичные — редко оказывают ингибирующее воздействие при концентрациях значительно выше 100 мг/л: Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , Na^+ , хлориды, бромиды, иодиды, нитраты, сульфаты.

Многие тяжелые металлы ингибируют активность ферментов, образуют комплексные органические соединения, способные проникать через клеточные мембраны, дают преципитаты с сульфатами, фосфатами, хелатообразные комплексы с обычными метаболитами, препятствуя обмену веществ, усиливают деградацию метаболитов, например АТФ.

Понятие «фитотоксичность» тесно связано с понятием «толерантность», или способность сохранять жизнедеятельность в условиях постоянного поступления поллютантов в биосферу. Это понятие относится как к видам из районов значительного химического загрязнения, так и к отдельным представителям, которые способны выдерживать значительный техногенный пресс, произрастая при более высоких уровнях концентрации элементов.

Толерантность связана с внутренними факторами и включает такие метаболические процессы, как селективное поглощение ионов, пониженная проницаемость мембран, иммобилизация ионов в отдельных частях растений, удаление ионов из метаболических процессов с помощью образования запаса в нерастворимых формах в различных органах, адаптацию к замещению физиологического элемента токсичным в энзиме, удаление ионов из растений при вымывании через листья, соковыделении, сбрасывании листьев, выделении через корни. Толерантные растения могут стимулироваться при повышенных концентрациях металлов, что свидетельствует об их физиологической потребности в избытке. Отдельные виды растений способны накапливать значительное количество тяжелых металлов без видимых признаков угнетения. Другие растения не имеют такой способности (см. табл. 56).

Фитотоксичность марганца и железа тесно связана с кислотно-основным и окислительно-восстановительным потенциалами почв: фитотоксичность прослеживается на сильноокислых или переизвесткованных почвах со щелочной реакцией.

На кислых почвах от токсичности марганца страдает картофель. Относительно толерантны к марганцу овес, рожь, сахарная свекла,

сельдерей, бобы, наиболее чувствительна — капуста. Молибден малотоксичен для растений.

Таблица 56. Содержание элементов в отдельных видах растений
(по Н.С. Петрушковой, 1974)

Растения, чувствительные к избытку металла		Растения-концентраторы	
семейство	содержание элемента, токсичное для растения, мг/кг сухого вещества	семейство	содержание элемента, мг/кг сухого вещества
Медь			
Злаковые (кукуруза)	10	Гвоздичные	1600
Бобовые (клевер, люцерна, фасоль)	30	Губоцветные	1900
Маревые (шпинат)	140—340		
Молибден			
Крестоцветные (цветная капуста)	16	Бобовые	55
Пасленовые (томат)	10	Зверобойные	60
Бобовые	100—1000	Норичниковые	100
		Сложноцветные	90
Марганец			
Крестоцветные (капуста)	750—2000	Рясовые	34 600
Пасленовые (томат, картофель)	400—11 000	Рогульниковые (водяной орех)	108 000
Цинк			
Злаковые (кукуруза, овес)	1700—7500	Крестоцветные	13 600
		Гвоздичные	5000

На щелочных почвах растения способны к избыточному поглощению молибдена — до 90 мг/кг.

Фитотоксичность никеля чаще всего проявляется на кислых почвах. Цинк характеризуется слабой фитотоксичностью: первые признаки замедления роста и угнетенности развития появляются у большинства растений при содержании этого элемента свыше 300 мг/кг.

Содержание цинка в зерновых злаках меньше, чем в бобовых культурах. Медь в высоких концентрациях способна оказывать фитотоксическое действие, вдвое превышающее фитотоксичность цинка. Угнетение растений медью наблюдается на легких обедненных гумусом почвах. Симптомы избытка меди проявляются в виде хлороза и образования боковых корней коричневого цвета.

Фототоксичность ртути обусловлена характером ее соединений; наиболее токсичны метил-, диметил- и этилртуть.

Токсичность мышьяка проявляется только при очень высоких концентрациях на легких почвах. Для большинства растений мышьяк не является очень опасным элементом, так как растения выводят его из организма.

Сурьма фитотоксична уже при относительно низких концентрациях.

Свинец имеет невысокую фитотоксичность в связи со способностью растений переводить его в малоподвижное состояние в процессе различных химических реакций образования труднорастворимых фосфатов, сульфатов, карбонатов, хроматов, молибдатов, гидроксидов, а также в результате сорбции органическими и минеральными коллоидами.

Рубидий проявляет фитотоксичность при содержании, снижающем поступление кальция в растения.

В случае комплексного загрязнения тяжелыми металлами используют критерии оценки потенциальной опасности. К таким критериям относится условная величина, характеризующая суммарную фитотоксичность металлов в среде, и ее «цинковые» единицы (сравнение фитотоксичности элемента с фитотоксичностью цинка).

Контрольные вопросы

1. Раскройте понятие «биогеохимическая устойчивость».
2. Каковы закономерности распределения химических элементов в биосфере?
3. Опишите условия подвижности химических элементов.
4. Оцените роль алюмосиликатных и органических коллоидов в миграции элементов.
5. Кто ввел понятие о биогеохимических барьерах? Что оно означает?
6. Охарактеризуйте техногенные потоки элементов в биосфере.
7. Как распределяются газопылевые выбросы вокруг промышленных предприятий?
8. Как влияют химические загрязняющие вещества на почвенную биоту?
9. Опишите особенности специфического и неспецифического воздействия загрязняющих веществ на человека.
10. Что такое фитотоксичность химических элементов и соединений?
11. Назовите экологические последствия промышленного загрязнения биосферы?

ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В КОМПОНЕНТАХ БИОСФЕРЫ

В нашей стране защита окружающей среды регулируется рядом законов и общегосударственных постановлений: «О мерах по дальнейшему улучшению охраны природы и рациональному использованию природных ресурсов» (1972), «О мерах по дальнейшему улучшению охраны лесов и рациональному использованию лесных ресурсов» (1977), Закон «Об охране и использовании животного мира» (1980), Закон «Об охране атмосферного воздуха» (1980).

В 70-е годы были приняты многочисленные постановления, предусматривающие выполнение природоохранных мероприятий регионального уровня (об охране водных и биологических ресурсов уникального водоема — озера Байкал, о мерах по предотвращению загрязнения морей — Балтийского, Каспийского, Черного, Азовского и отдельных рек — Волги, Урала и др.).

В 80—90-е годы природоохранная деятельность в стране продолжала развиваться. Мероприятия по охране природы стали неотъемлемой частью планов социально-экономического развития страны, был установлен порядок проведения обязательной экологической экспертизы новой технологии, техники, материалов.

В 2000 г. Государственной думой принят в первом чтении «Закон об охране окружающей среды».

В числе мероприятий по охране природы важное место принадлежит проблеме предупреждения повышения содержания загрязняющих веществ в природных средах. Контрольными показателями при этом являются предельно допустимые концентрации (количества) — ПДК.

Обеспечение регламентируемых значений ПДК может быть достигнуто двумя путями — рассеиванием химических веществ в воздушной или водной среде или строгим контролем за их выбросами. Первый путь упрощает задачи производителей, так как не требует совершенствования технологии производства и строительства дорогостоящих очистных сооружений, а сводится к строительству высотных труб и разбавлению сбрасываемых стоков поверхностными водами. Современное состояние окружающей среды требует полностью отказаться

от подобных методов «защиты» биосферы от химических загрязнений и перейти к ограничению выбросов, а в дальнейшем для многих объектов — к их полному прекращению.

4.1. КОНЦЕПЦИЯ ПДК

Проблема сохранения окружающей среды в каждой стране решается в соответствии с особенностями ее социального устройства и уровня развития производства. Даже в экономически развитых странах в подавляющем большинстве современных производственных процессов пока еще используют открытые технологические циклы, которые не исключают выбросов вредных веществ в окружающую среду. Если в стратегическом плане максимальное внимание отраслевой науки должно быть уделено разработке безотходных технологий с комплексной переработкой сырья в замкнутых производственных циклах, то сохранение качества окружающей среды при использовании технологий сегодняшнего дня требует разработки эффективных сооружений для очистки и обезвреживания промышленных стоков, выбросов и отходов и строгого нормирования поступления в биосферу тех или иных токсикантов.

Для предотвращения негативных последствий воздействия загрязняющих веществ на отдельные компоненты природной среды необходимо знать их предельные уровни, при которых возможна нормальная жизнедеятельность и функционирование организмов. Основной величиной экологического нормирования содержания вредных химических соединений в компонентах природной среды является *предельно допустимая концентрация* (ПДК). ПДК — это такое содержание вредного вещества в окружающей среде, которое при постоянном контакте или при воздействии за определенный промежуток времени практически не влияет на здоровье человека и не вызывает неблагоприятных последствий у его потомства. При определении ПДК учитывается не только влияние загрязняющего вещества на здоровье человека, но и его воздействие на животных, растения, микроорганизмы, а также на природные сообщества в целом.

ПДК загрязняющих веществ для воздуха, воды, почвы, для пищевых продуктов и кормов устанавливаются в законодательном порядке или рекомендуются компетентными учреждениями. В настоящее время установлены ПДК большого количества вредных веществ для воздушной и водной среды и сравнительно недавно начаты исследования по разработке ПДК загрязняющих веществ для почвы.

4.2. ПДК ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ

Для санитарной оценки воздушной среды используется несколько видов предельно допустимых концентраций вредных веществ, в том числе ПДК для рабочей зоны (р. з.), максимальная разовая (м. р.) и среднесуточная (с. с.) ПДК, которые установлены на основе рефлекторных реакций организма человека на присутствие в воздухе токси-кантов.

ПДК_{р.з.} — предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе рабочей зоны, мг/м³. Эта концентрация не должна вызывать у работающих при ежедневном вдыхании в течение 8 ч за все время рабочего стажа каких-либо заболеваний или отклонений от нормы в состоянии здоровья, которые могли бы быть обнаружены современными методами исследования непосредственно во время работы или в отдаленные сроки. При этом рабочей зоной считается пространство высотой до 2 м над уровнем пола или площадки, на которой расположены места постоянного или временного пребывания работающих.

ПДК_{м.р.} — максимальная разовая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, мг/м³, которая не должна вызывать рефлекторных реакций в организме человека.

ПДК_{с.с.} — среднесуточная предельно допустимая концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, мг/м³. Эта концентрация вредного вещества не должна оказывать прямого или косвенного вредного воздействия на организм человека в условиях неопределенно долгого круглосуточного вдыхания.

В настоящее время действуют нормативные документы: «ПДК вредных газов, паров и аэрозолей в воздухе рабочей зоны», установленные для 445 загрязняющих веществ, и «ПДК вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест», включающие 109 загрязняющих веществ, наиболее распространенные из которых приведены в табл. 57.

Таблица 57. ПДК некоторых вредных веществ в атмосферном воздухе

Вещество	ПДК, мг/м ³	
	максимальная разовая	среднесуточная
Азота диоксид	0,085	0,085
Азотная кислота	0,4	0,4
Аммиак	0,2	0,2
Анилин	0,05	0,03
Ацетон	0,35	0,35
Бензол	1,5	0,8
Бензин (нефтяной, малосернистый, в пересчете на С)	5	1,5
Бутан	200	—
Бутилацетат	0,1	0,1

Продолжение табл. 57

Вещество	ПДК, мг/м ³	
	максимальная разовая	среднесуточная
Винилацетат	0,15	0,15
Гексахлорциклогексан	0,03	0,03
Дивинил	3	1
Диметиланилин	0,0055	0,0055
Дихлорэтан	3	1
Изопропилбензол	0,14	0,14
Капролактан (пары, аэрозоль)	0,06	0,06
Карбофос	0,015	—
Ксилол	0,2	0,2
Масляная кислота	0,015	0,01
Метанол	1	0,5
Метафос	0,008	—
Метилацетат	0,07	0,07
Метилмеркаптан	$9 \cdot 10^{-6}$	—
Мышьяк (неорганические соединения, кроме H ₃ As, в пересчете на As)	—	0,003
Нафталин	0,003	0,003
Нитробензол	0,008	0,008
Нитрохлорбензол (пара- и орто-)	—	0,004
Пиридин	0,08	0,08
Пропиловый спирт	0,3	0,3
Пыль нетоксичная	0,5	0,15
Ртуть металлическая	—	0,0003
Сажа (копоть)	0,15	0,05
Свинец и его соединения, кроме Pb(C ₂ H ₅) ₄ , в пересчете на Pb	—	0,0007
Свинца сульфид	—	0,0017
Серная кислота	0,3	0,1
Сероводород	0,08	0,008
Серовуглерод	0,03	0,005
Серы диоксид	0,5	0,05
Синильная кислота	—	0,01
Соляная кислота	0,2	0,2
Стирол	0,003	0,003
Толуол	0,6	0,6
Триэтиламин	0,14	0,14
Углерода оксид	3	1
Углерода тетрагидрид	4	2
Уксусная кислота	0,2	0,06

Вещество	ПДК, мг/м ³	
	максимальная разовая	среднесуточная
Уксусный ангидрид	0,1	0,03
Фенол	0,01	0,01
Формальдегид	0,035	0,012
Фосфора (V) оксид	0,15	0,005
Фториды (в пересчете на F)	0,02	0,005
Фтора газообразные соединения (HF и SiF ₄)	0,02	0,05
Фурфурол	0,05	0,05
Хлор	0,1	0,03
Хлорбензол	0,1	0,1
Хлорофос	0,04	0,02
Циклогексан	1,4	1,4
Этанол	5	5
Этилбензол	0,02	0,02
Этилен	0,3	0,03

Многие токсичные вещества обладают эффектом суммированного действия, т. е. их смеси оказывают более токсичное воздействие на живые организмы, чем отдельные компоненты. Это можно сказать о смесях ацетона и ацетофенона; триоксида и диоксида серы и оксидов азота; сильных минеральных кислот (HCl, HNO₃, H₂SO₄); валериановой, капроновой и масляной кислот; диоксида серы и фтороводорода; диоксида серы и фенола и многих других.

Таблица 58. ПДК некоторых технических композиций в воздухе, мг/м³

Техническое вещество	ПДКр.з. (1), ПДКм.р. (2), ПДКс.с. (3)	Техническое вещество	ПДКр.з. (1), ПДКм.р. (2), ПДКс.с. (3)
Бензин:		Масла нефтяные	5 (1)
буроугольный	1,0 (3)	Масла эфирные	5 (1)
газовый	100 (1)	Масло минеральное белое	5 (1)
нефтяной	5,0 (2)	Петролейные газы сжиженные	1800 (1)
малосернистый, в пересчете на С	1,5 (3)	Сероводород в смеси с углеводородами	3 (1)
Бензин-растворитель, в пересчете на С	300 (1)	Скипидар, в пересчете на С	300 (1)
Воск буроугольный	300 (1)	Смола полукоксования	5 (1)
Керосин, в пересчете на С	300 (1)	Сольвент-нафта	100 (1)
Лигроин, в пересчете на С	300 (1)	Эпоксидная смола (Э-18)	0,5 (1)

Аналогичное действие могут оказывать пары и аэрозоли некоторых технических веществ, представляющих собой сложные композиции из нескольких и даже многих индивидуальных соединений. ПДК некоторых из них представлены в табл. 58 и 59.

Таблица 59. ПДК пыли ряда производств в воздухе

Техническая пыль	ПДКр.з., мг/м ³	Техническая пыль	ПДКр.з., мг/м ³
Лубяная	2	Растительного и животного происхождения (хлопчатобумажная, мучная, зерновая, древесная, шерстяная и др.), содержащая до 10 % свободной SiO ₂	4
Льняная	2		
Люминала и кофеина	1		
Нефтяного и пекового кокса	6	То же, с содержанием SiO ₂ 10 % и более	2
Полипропилена	8		
Фторопласта	10	Хлопкоочистительных заводов, содержащая до 10 % свободной SiO ₂	4
Полиформальдегида	6		
Полиэтилена	8	То же, с содержанием SiO ₂ 10 % и более	2
Очистки зерна	900		

В настоящее время в Российской Федерации утверждены нормативы ПДК некоторых радиоактивных веществ в воздушной и водной средах (табл. 60).

Таблица 60. ПДК радиоактивных веществ в воздухе и воде, Бк/л

Радиоактивный изотоп	Воздух рабочих помещений	Вода открытых водоемов
Уран	5 · 10 ⁸	19 · 10 ⁸
Фосфор-32	3,7	3,7 · 10 ²
Сера-35	37	18,5 · 10 ⁴
Кобальт-60	1,85	185
Стронций-90	0,185	18,5

В последнее время многие ученые пришли к выводу, что для канцерогенных веществ и ионизирующей радиации не существует нижних пределов безопасности и любые их количества, превышающие природный фон, опасны для живых организмов, если не непосредственно, то генетически, в цепи последующих поколений.

Предельно допустимые концентрации вредных веществ в воздухе устанавливают, как правило, экспериментально, с использованием

подопытных животных. Для оценки действия токсикантов на живые организмы приняты следующие величины:

LK_{50} — летальная концентрация вещества, вызывающая при вдыхании гибель 50 % подопытных животных, мг/л. Значения LK_{50} выражают также в миллиграмм-молях на литр (ммоль/л);

$PK_{ост}$ — пороговая концентрация острого действия, установленная на лабораторных животных при однократном ингаляционном воздействии, мг/л;

$PK_{хр}$ — пороговая концентрация хронического действия, установленная на лабораторных животных при длительном ингаляционном воздействии по 6 ч ежедневно, мг/л.

Установление ПДК каждого отдельного вещества требует продолжительных экспериментальных исследований, тогда как новые химические соединения и их комбинации получают, синтезируют и внедряют в производство значительно быстрее. Для устранения этого разрыва во времени используют расчетные методы определения ПДК, которые позволяют прогнозировать токсическое действие химических соединений, исходя из их физико-химических характеристик и результатов простейших токсикологических исследований. Для многих веществ, загрязняющих воздух, ориентировочные значения ПДК, рассчитанные с помощью регрессионного анализа, оказались весьма близки к нормативным, определенным экспериментально.

Для расчета ПДК вредных веществ в воздухе производственных помещений рекомендованы формулы, выведенные на основании регрессионного анализа с использованием показателей их токсичности и некоторых физико-химических констант этих веществ.

Для обеспечения охраны воздушной среды установлена еще одна нормативная величина, характеризующая объем вредных веществ, выбрасываемых в атмосферу отдельными источниками загрязнения — предельно допустимый выброс (ПДВ). Предельно допустимый выброс — это объем (количество) загрязняющего вещества, выбрасываемого отдельным источником за единицу времени, превышение которого ведет к превышению ПДК в среде, окружающей источник загрязнения, и, как следствие, к неблагоприятным последствиям в окружающей среде и риску для здоровья людей.

ПДВ рассчитывают по методам, разработанным Госкомгидрометом и стандартизованным ГОСТ 17.2.3.02—78. При его установлении для каждого предприятия принимается во внимание перспектива развития промышленного производства в этом районе, расположение уже действующих предприятий и жилой застройки, географические и климатические условия местности, расположение санитарно-защитных и рекреационных зон.

Если в воздухе города концентрации вредных веществ превышают ПДК, а их выбросы по причинам объективного характера не могут быть в данный момент снижены до уровня ПДВ, в городе может быть

введено поэтапное снижение выбросов вредных веществ действующими предприятиями до значений, обеспечивающих ПДК вредных веществ, или до полного прекращения выбросов. На каждом этапе до обеспечения величин ПДВ устанавливают так называемые временно согласованные выбросы (ВСВ) по аналогии с предприятиями, близкими по мощности и типу производства, с наиболее прогрессивной технологией.

За состоянием воздуха в стране наблюдает общегосударственная служба. В 1979 г. измерение содержания вредных примесей в атмосфере осуществлялось более чем в 350 городах, в 1983 г. — в 450, в 2000 г. — в 490. Качество воздуха регламентируется Санитарными нормами (СН 245—71), которые содержат ПДК_{м.р.} и ПДК_{с.с.}

Наряду с ПДК для контроля за промышленными выбросами используются ряд дополнительных характеристик, в том числе ДОК (допустимое остаточное количество), ОБУВ (ориентировочный безопасный уровень воздействия), ОДК (ориентировочная допустимая концентрация).

4.3. ПДК ВРЕДНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

В нашей стране нет единых общегосударственных норм качества воды, поскольку ее пригодность определяется конкретными требованиями отдельных видов водопользования.

Качество поверхностных вод нормировано для хозяйственно-питьевого, культурно-бытового и рыбохозяйственного водопользования. Для первых двух категорий определяющими являются санитарно-гигиенические нормы — СанПиН 2.1.4.559—96 (табл. 61)

Таблица 61. Общие требования к составу и свойствам воды водных объектов, используемых для хозяйственно-питьевых и культурно-бытовых целей

Показатели	Воды I категории (хозяйственно-питьевые)	Воды II категории (культурно-бытовые)
Взвешенные вещества	По сравнению с природными условиями содержание взвешенных веществ не должно увеличиваться при сбросе сточных вод больше чем на 0,25 мг/л	0,75 мг/л
Плавающие примеси	На поверхности воды не должно быть пленок нефтепродуктов и скоплений других примесей	
Запахи и вкусы	Интенсивность более 2 баллов не допускается	
Окраска	Не должна обнаруживаться в столбике воды 20 см	10 см
Температура	Летняя температура в результате спуска сточных вод не должна повышаться более чем на 3°С по сравнению со среднемесячной температурой в самый жаркий месяц за последние 10 лет	

Показатели	Воды I категории (хозяйственно-питьевые)	Воды II категории (культурно-бытовые)
Водородный показатель pH	Не должен выходить за пределы 6,5—8,5	
Минерализация воды	Не должна превышать по сухому остатку 1000 мг/л, в том числе хлоридов 350 мг/л и сульфатов 500 мг/л	Нормируется по показате- лю «привкусы»
Растворенный кислород	Не менее 4 мг/л в любой период года в пробе, отобранной до 12 ч дня	
Биохимическое потре- бление кислорода (БПК _{полн.})	При 20° С не должно превышать	
	3 мг/л	6 мг/л
Возбудители заболева- ний	Не допускаются	
Ядовитые вещества	Не должны содержаться в концентрациях, оказывающих прямо или косвенно вредное влияние на здоровье людей	

Для воды установлены предельно допустимые концентрации более чем 960 химических соединений, которые объединены в три группы по следующим показателям вредности (ЛПВ — лимитирующий пока-
затель вредности): санитарно-токсикологическому (с.-т.); общесани-
тарному (общ.); органолептическому (орг.).

ПДК некоторых вредных веществ в водной среде представлены в
табл. 62.

Таблица 62. ПДК вредных веществ в водных объектах хозяйственно-питьевого
и культурно-бытового водопользования, мг/л

Вещество	ЛПВ	ПДК
Алюминий	С.-т.	0,5
Алюминия оксихлорид	Орг.	1,5
Аммиак (по азоту)	С.-т.	2
Анилин	»	0,1
Ацетон	Общ.	2,2
Ацетофенон	С.-т.	0,1
Бензпирен	»	0,000005
Бензин	Орг.	0,1
Бензол	С.-т.	0,5
Бериллий	»	0,0002
Бор	»	0,5
Бром	»	0,2
Висмут	»	0,1
Гексахлорбензол	»	0,05

Вещество	ЛПВ	ПДК
Диметиламин	»	0,1
Дифторхлорметан (фреон)	»	10
Диэтиловый эфир	Орг.	0,3
Железо	»	0,3
Изопрен	»	0,005
Кадмий	С.-т.	0,001
Карбофос	Орг.	0,05
Керосин:		
окисленный	Орг.	0,01
осветительный (ГОСТ 4753—68)	»	0,05
технический	»	0,001
Кислота:		
бензойная	Общ.	0,6
дифенилуксусная	»	0,5
масляная	»	0,7
муравьиная	»	3,5
уксусная	»	1,2
Кислоты жирные синтетические C ₅ —C ₂₀	»	0,1
Марганец	Орг.	0,1
Медь	»	1
Метанол	С.-т.	3
Молибден	»	0,25
Мочевина	Общ.	1
Нафталин	Орг.	0,01
Нефть:		
многосернистая	»	0,1
прочая	»	0,3
Нитраты:		
по NO ₃ ⁻	С.-т.	45
по NO ₂ ⁻	»	3,3
Полиэтиленамин	»	0,1
Тиоцианаты	»	0,1
Ртуть	»	0,0005
Свинец	»	0,03
Сероуглерод	Орг.	1
Скипидар	»	0,2
Сульфиды	Общ.	Отсутствие
Тетраэтилсвинец	С.-т.	»
Трибутилфосфат	Орг.	0,01
Формальдегид	С.-т.	0,05

Вещество	ЛПВ	ПДК
Фосфор элементный	*	0,0001
Цианиды, в пересчете на циан	С.-т.	0,1
Цинк	Общ.	1
Этилен	Орг.	0,5
Этиленгликоль	С.-т.	1
Этилендиамин	Орг.	0,2

Самые высокие требования предъявляются к питьевой воде. Государственный стандарт на воду, используемую для питья и в пищевой промышленности (ГОСТ 2874—73), определяет благоприятные для человека органолептические показатели воды: вкус, запах, цвет, прозрачность, а также безвредность ее химического состава и эпидемиологическую безопасность. Одни и те же требования предъявляются к воде из любого источника водоснабжения независимо от способа ее обработки и конструкции водозабора и водопровода. Вкус воды обусловлен растворимыми в ней веществами (табл. 63). Нередко неприятный привкус и запах сообщают воде продукты разложения животных и растительных организмов, например сероводород. Напротив, кислород, диоксид углерода, небольшое количество гидрокарбоната кальция, растворенные в воде, придают ей приятный, освежающий вкус. Питьевая вода в любое время года не должна содержать менее 4 г/м³ кислорода, а наличие в ней минеральных примесей не должно превышать следующих величин:

Хлориды (Cl ⁻)	350	Цинк (Zn ²⁺)	5,0
Сульфаты (SO ₄ ²⁻)	500	Алюминий (Al ³⁺)	0,5
Железо (Fe ³⁺ + Fe ²⁺)	0,3	Метафосфаты (PO ₃)	3,5
Марганец (Mn ²⁺)	0,1	Фосфаты (PO ₄ ³⁻)	3,5
Медь (Cu ²⁺)	1,0	Сухой остаток	1000

Таблица 63. Предельная концентрация солей, вызывающих вкусовые ощущения

Соли	Концентрация соли, мг/л	
	вкус еле ощутимый, неопределенный	вкус, воспринимаемый как неприятный
NaCl	150	500 (соленый)
MgCl ₂	100	400 (горький)
MgSO ₄	200	500 (горький)
CaSO ₄	70	150 (вяжущий)
KCl	350	700 (горький)
FeSO ₄	1,5	5,0 (железистый)
MnCl ₂	2,0	4,0 (болотный)
FeCl ₂	0,3	0,5 (болотный)

Таким образом, вода пригодна для питья, если ее общая минерализованность не превышает 1000 мг/л.

Очень малая минерализованность воды (ниже 100 мг/л тоже ухудшает ее вкус, а вода, вообще лишенная солей (дистиллированная), вредна для здоровья, так как ее употребление нарушает пищеварение и деятельность желез внутренней секреции. Иногда по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы допускается содержание сухого остатка до 1500 мг/л.

Запах воды также зависит от химического состава примесей и от растворенных в ней газов. Различают запахи естественного происхождения (от живущих и отмирающих в воде организмов, воздействия почв и грунтов, срубов колодцев) и искусственного происхождения (от случайного попадания сточных вод, от реагентов, используемых для обработки воды). Интенсивность запаха оценивают по пятибалльной системе, причем для питьевой воды при температуре 20—60° С она не должна превышать двух баллов (табл. 64).

Таблица 64. Оценка интенсивности запаха воды

Баллы	Интенсивность запаха	Характеристика запаха
0	Никакого	Отсутствие ощутимого запаха
1	Очень слабый	Обнаруживаемый опытным исследователем
2	Слабый	Не привлекающий внимания, но такой, который можно заметить
3	Заметный	Запах, легко обнаруживаемый и могущий вызвать неодобрение
4	Отчетливый	Запах, обращающий на себя внимание и делающий воду непригодной для питья
5	Очень сильный	Запах настолько сильный, что делает воду непригодной для питья

Запах воды, подвергнутой хлорированию, определяют через 30 мин после введения хлора. Государственный стандарт устанавливает также цвет и прозрачность питьевой воды. Цветность воды определяют колориметрически, сравнивая ее с эталонной шкалой (платино-кобальтовой или кобальто-дихроматной), имитирующей эту цветность. Окраска питьевой воды по этим шкалам не должна превышать 20 условных градусов.

Степень прозрачности (или, напротив, мутности) воды зависит от количества содержащихся в ней взвешенных частиц. Взвеси, содержащиеся в воде, не только портят ее вкус, но и служат благоприятной средой для развития болезнетворных бактерий. Поэтому стандарт строго ограничивает их содержание: в водопроводной воде концентрация взвешенных веществ не должна превышать 1,5 мг/л.

Разумеется, питьевая вода не должна содержать токсических хими-

ческих веществ в концентрациях, вредных для человеческого организма. Строго регламентированы реакция среды, которая в питьевой воде должна быть близка к нейтральной (рН 6,5—8,5), и температура питьевой воды в водопроводных сетях. Содержание в питьевой воде большого количества растворимых солей магния и кальция не только ухудшает ее вкус, но и обуславливает жесткость воды. Жесткая вода неприменима в ряде отраслей промышленности, в теплотехнике и неблагоприятна при ее бытовом использовании. В ней труднее развариваются многие продукты и их питательная ценность уменьшается, резко ухудшается моющая способность и возрастает расход мыла. Употребление жесткой воды способствует развитию ряда заболеваний. Допускается жесткость питьевой воды не выше 7 ммоль и лишь в отдельных случаях по согласованию с санитарно-эпидемиологической службой допускается использование в водопроводных сетях воды с жесткостью до 10 ммоль.

Вопрос доброкачественности питьевой воды решают путем определения количества кишечной палочки в 1 л воды. Кишечная палочка — это микроб, постоянно обитающий в кишечнике человека и животных и, следовательно, безвредный. Однако ее присутствие в воде свидетельствует о наличии в ней выделений людей или животных и о возможности загрязнения воды болезнетворными бактериями. Согласно нормам, в 1 л питьевой воды может содержаться не более трех бактерий группы кишечной палочки (БГКП). Это число называется *коли-индексом воды*; обратная величина, т. е. количество миллилитров воды, в котором находится одна кишечная палочка, называется *колититром*. Питьевая вода, безупречная в бактериальном отношении, должна иметь коли-титр не менее 333.

Угроза поступления болезнетворных бактерий может исходить не только от питьевой воды, но и от воды, используемой для купания, занятий спортом и т. п. Пригодность водных объектов для этих целей регламентирует группа Государственных стандартов (табл. 65).

Таблица 65. Пригодность воды для использования по содержанию в ней бактерий группы кишечной палочки (БГКП)

Водный объект	Содержание БГКП в 1 л воды (коли-индекс)	Использование воды	Примечание
Подземные воды	Не более 3	Для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения (без водоподготовки)	ГОСТ 2874—82
Район водопользования моря	Не более 1000	Для купания людей	Правила санитарной охраны прибрежных вод морей № 1212—74
Поверхностные воды	Не более 1000	Для купания людей	ГОСТ 17.1.5.02—80

Водный объект	Содержание БГКП в 1 л воды (коли-индекс)	Использование воды	Примечание
То же	Не более 10 000	Для лодочно-парусного спорта	ГОСТ 17.1.5.02—80
*	Не более 10 000	Для централизованного хозяйственно-питьевого водоснабжения (с водоподготовкой)	ГОСТ 17.1.3.01—77

Для водных объектов, используемых в рыбохозяйственных целях, также установлены нормативы качества воды применительно к двум категориям:

I — использование водных объектов для сохранения и воспроизводства ценных видов рыб, обладающих высокой чувствительностью к содержанию кислорода;

II — использование водных объектов для других рыбохозяйственных целей (табл. 66).

Таблица 66. Общие требования к составу и свойствам воды водных объектов, используемых для рыбохозяйственных целей

Показатели	Воды I категории	Воды II категории
Взвешенные вещества	По сравнению с природными условиями содержание взвешенных веществ не должно увеличиваться при сбросе сточных вод более чем на 0,25 мг/л	
	Для водотоков, содержащих в межень более 30 мг/л взвешенных веществ, допускается увеличение до 5 %	
	Взвеси со скоростью выпадения более 0,4 мм/с для водотоков и более 0,2 мм/с для водохранилищ к спуску запрещаются	
Плавающие примеси	На поверхности воды не должно быть пленок нефтепродуктов	
Окраска, запахи и привкусы	Вода не должна приобретать посторонних запахов, привкусов и окраски и сообщать их рыбе	
Температура	Не должна повышаться по сравнению с естественной температурой водоема или водотока более чем на 5 °С; допускается общее повышение температуры не более чем до 20 °С летом и до 5 °С зимой для водных объектов, в которых обитают холоднокровные рыбы (лососевые и сиговые), и не более чем до 28 °С летом и до 8 °С зимой — для остальных водных объектов	
	В местах нерестилищ налима запрещается повышение температуры воды зимой более чем до 2 °С	
Водородный показатель (рН)	Не должен выходить за пределы 6,5—8,5	

Показатели	Воды I категории	Воды II категории
Растворенный кислород	В зимний (подледный) период не должен быть ниже	
	6 мг/л	4 мг/л
Биохимическое потребление кислорода (БПК полн.)	При 20°C не должно превышать 3 мг/л. Если в зимний период содержание растворенного кислорода в воде водных объектов I категории рыбохозяйственного назначения снижается до 6 мг/л, а II — до 4 мг/л, то допускается сброс в них только тех сточных вод, которые не изменяют БПК	
Ядовитые вещества	Не должны содержаться в количествах, оказывающих прямо или косвенно вредное воздействие на рыб и водные организмы, служащие кормовой базой для них	

ПДК вредных веществ для рыбохозяйственных водоемов и водотоков установлены для 521 ингредиента, объединенных в группы по следующим ЛПВ: токсикологическому, органолептическому, рыбохозяйственному и общесанитарному. Вода для поения животных, согласно нормативам, не должна уступать качеству питьевой воды, однако требования, предъявляемые к органолептическим свойствам, могут быть несколько снижены. Лишь в исключительных случаях, в районах с дефицитом пресной воды, по согласованию с органами санитарно-эпидемиологической службы и ветеринарного надзора для мытья и поения животных, приготовления кормов и уборки помещений допускается использование воды повышенной минерализации (табл. 67). Самые жесткие требования необходимо предъявлять к санитарному состоянию воды, используемой в животноводстве, поскольку заражение животных через воду и развитие эпизоотий причиняют огромный ущерб народному хозяйству.

Таблица 67. ПДК минеральных примесей в воде, предназначенной для поения скота

Видовые и возрастные группы животных	Сухой остаток, мг/л	Хлориды, мг/л	Сульфаты, мг/л	Общая жесткость, ммоль/л
Крупный рогатый скот:				
взрослый	2400	600	800	18
молодняк	1800	400	600	14
Свины:				
взрослые	1200	400	600	14
молодняк	1000	350	500	12
Овцы:				
взрослые	5000	2000	2400	45
молодняк	3000	1500	1700	30
Лошади:				
взрослые	1000	400	500	15
молодняк	1000	350	500	12

Условия, при которых возможен сброс коммунально-бытовых и производственных сточных вод в водоемы и водотоки, определяют «Правила охраны поверхностных вод от загрязнения сточными водами» № 1166, утвержденные в 1974 г. соответствующими министерствами и ведомствами; сброс сточных вод в прибрежных районах морей регламентируется «Правилами санитарной охраны прибрежных вод морей», утвержденными в 1974 г. Согласно последнему нормативному документу, спуск сточных вод в прибрежных районах морей, отведенных для оздоровительных и рекреационных целей, запрещается.

Необходимо отметить, что используемые в настоящее время методы оценки качества воды с помощью системы ПДК загрязняющих веществ не дают полного представления о состоянии природных вод и не являются достаточной гарантией их охраны от загрязнения.

Сами Правила рассчитаны на обеспечение чистоты реки или водоема лишь в створах пунктов питьевого, культурно-бытового или рыбохозяйственного водопользования. Такой подход уже привел к тому, что многие реки нашей страны загрязнены локально или непрерывно почти на всем протяжении. В непроточных и слабопроточных водоемах процессы самоочищения протекают еще медленнее и нередко возникают аварийные ситуации. Такие явления возникли в Ладожском озере — одном из источников водоснабжения Санкт-Петербурга, во многих крупных водохранилищах. Все современные очистные сооружения построены с использованием деструктивных методов очистки, которые сводятся к разрушению загрязняющих воду веществ путем их окисления, восстановления, гидролиза, разложения и т. п., причем продукты распада частично удаляются из воды в виде газов или осадков, а частично остаются в ней в виде растворимых минеральных солей. В результате так называемые нетоксичные минеральные соли поступают в природные воды в количествах, соответствующих ПДК, но во много раз превышающих их естественные концентрации в водной среде. Поэтому сброс в реки и водоемы сточных вод, прошедших глубокую очистку от органических соединений азота, фосфора, серы и других элементов, тем не менее, повышает содержание в воде растворимых сульфатов, нитратов, фосфатов и других минеральных солей, вызывающих эвтрофикацию водоемов, их «цветение» за счет бурного развития синезеленых водорослей; последние, отмирая, поглощают массу кислорода и лишают воду способности к самоочищению.

Современная промышленность ежегодно синтезирует много новых веществ; установление их ПДК неизбежно запаздывает, тем более что, попадая в воду, эти вещества могут создавать новые, неисследованные комбинации соединений с неизвестными свойствами.

Таким образом, существующие ПДК, разработанные санитарно-гигиенической службой, далеко не полностью отражают влияние чужеродных веществ на водные экосистемы. Необходима разработка экологических ПДК и оценка состояния природных вод не только по

общесанитарным, органолептическим и химическим показателям, но и по биохимическим и микробиологическим характеристикам, отражающим уровень жизни гидробионтов.

4.4. ПДК ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОЧВЕ

Вопрос установления ПДК загрязняющих веществ в почвах весьма сложен. С одной стороны, почвенный покров — среда, гораздо менее подвижная, чем поверхностные воды и атмосфера, и аккумуляция поступающих в почву химических соединений может происходить в течение долгого времени, постепенно приближаясь к предельно допустимым концентрациям. Поэтому основным фактором определения предельно допустимых выбросов (ПДВ) для какого-либо предприятия или группы предприятий должно быть предполагаемое время работы, в течение которого в почве прилегающих территорий накопится количество выбрасываемого загрязняющего вещества, достигающее ПДК. С другой стороны, активная микробиологическая жизнь почвы и протекающие в ней физико-химические процессы способствуют трансформации посторонних веществ, поступающих в почву, причем направление и глубина этого процесса определяются многими факторами.

В ряде случаев разрушение загрязняющих веществ и их миграция так малы, что ими можно пренебречь; в других случаях результаты протекания процессов деградации и миграции посторонних химических соединений в почве сопоставимы с темпами их поступления и предел их накопления в почве обуславливается равновесием между процессом поступления загрязняющих веществ и их удалением в результате разрушения или миграции.

Таким образом, ПДК загрязняющих веществ в почвах определяется не только их химической природой и токсичностью, но и особенностями самих почв. В отличие от воздуха и воды почвы зонально-генетического ряда настолько разнятся друг от друга по химическому составу и свойствам, что для них не могут быть установлены унифицированные уровни ПДК. Эти уровни неизбежно должны варьировать в зависимости от конкретной обстановки: биоклиматических особенностей природной зоны, свойств почвы, возделываемых культур, системы удобрений, агротехники и т. п.

От других компонентов биосферы почва отличается еще и тем, что загрязняющие вещества поступают в нее не только с атмосферными выпадениями, поливными водами, в составе балластных веществ и различных отходов, но и вносятся преднамеренно, как удобрения и ядохимикаты. При этом в почвах сложно проследить тенденции изменения уровней загрязнения, так как для этого требуются длительные наблюдения. Исключение составляют лишь некоторые виды пестици-

дов, способные быстро разлагаться под воздействием внешних факторов. Установленные в настоящее время нормативы их содержания в почве приведены в табл. 68.

Таблица 68. ПДК пестицидов в почве, мг/кг воздушно-сухой почвы (Гигиенические нормативы, 1997)

Пестицид	ПДК	Пестицид	ПДК
Атразин	0,01	Малатион	2,0
Базудин	0,1	Металаксил	0,05
Бетанал	0,25	Пиримифосметил	0,5
2,4-Д (кислота)	0,1	Прометрин	0,5
2,4-Д (дихлорфенол)	0,05	Ронит	0,8
2,4-Д (аминная соль)	0,25	Севин	0,05
2,4-Д (бутиловый эфир)	0,15	Симазин	0,2
2,4-Д (кrotиловый эфир)	0,15	Трихлорфон (хлорофос)	0,5
2,4-Д (октиловый эфир)	0,15	Фталофос	0,1
Карбофуран	0,01	Хлорпирифос	0,2

Много внимания уделяется разработке нормативов содержания в почве тяжелых металлов (ТМ), негативно влияющих на почвенные процессы, плодородие почв и качество сельскохозяйственной продукции. Восстановление биологической продуктивности почв, загрязненных тяжелыми металлами — одна из наиболее сложных проблем охраны биоценозов.

В настоящее время для ряда тяжелых металлов установлены ориентировочно допустимые количества (ОДК) их содержания в почвах, утвержденные приказами органов здравоохранения № 1968—79, 25546—82, 3210—85 и 4433—87, которые используются вместо ПДК (табл. 69).

Таблица 69. ОДК (ПДК) тяжелых металлов в почве, мг/кг

Металл	ОДК (ПДК)	Форма элемента
Мышьяк	2,0	Валовое содержание
Ртуть	2,1	То же
Свинец	32,0	»
Свинец + ртуть	20,1 + 1,0	»
Хром (VI)	0,05	»
Марганец	1500	»
Ванадий	150	»
Марганец + ванадий	1000 + 100	»
Сурьма	4,5	»
Медь	3,0	Подвижные соединения
Никель	4,0	То же
Цинк	23,0	»
Кобальт	5,0	»
Хром	6,0	»

При превышении допустимых значений содержания тяжелых металлов в почвах эти элементы накапливаются в растениях в количествах, превышающих их ПДК в кормах и продуктах питания.

Принципы нормирования химических загрязнений почвы несколько отличаются от принятых для атмосферного воздуха и природных вод, поскольку поступление вредных веществ в организм человека и животных непосредственно из почвы происходит в исключительных случаях и в незначительных количествах. В основном химические соединения, находящиеся в почве, поступают в организм через другие субстраты, контактирующие с почвой — воду, воздух, растения. Поэтому при определении ПДК загрязняющих веществ в почве особое внимание уделяется тем соединениям, которые могут мигрировать в атмосферу, грунтовые или поверхностные воды или накапливаться в растениях, снижая качество сельскохозяйственной продукции.

В 1995 г. Госкомсанэпиднадзором России выпущены Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.020—94 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) тяжелых металлов и мышьяка в почвах» (Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК № 6229—91) с учетом некоторых физико-химических свойств почв, что значительно облегчает решение вопроса нормирования тяжелых металлов в почвах. Данные ОДК необходимы для установления научно обоснованных ПДК ТМ в различных почвах. Однако они разработаны только для шести элементов и представляют собой фиксированные значения, хотя более достоверны были бы интервалы колебаний этих величин. Поэтому установление достоверных критических значений поступления или наличия того или иного загрязнителя, разграничивающих состояние объектов на нормальное и ненормальное, благополучное и неблагополучное, является определяющим на данном этапе (В.А. Большаков и др., 1991). Для установления ПДК необходим тщательный учет связи и взаимообусловленности концентраций металлов в одновременно действующих системах: атмосфера — почва, атмосфера — растительность, атмосфера — природные воды, почва — растительность, почва — природные воды, а также в пищевых цепях живых организмов (Г.В. Добровольский, 1980). Однако в этом случае возникает ряд трудностей, связанных с отсутствием единых приемов контроля загрязненных почв. Предельно допустимым уровнем состояния почв называют тот уровень, при котором начинают изменяться количество и качество создаваемого вновь живого вещества, т. е. биологическая продукция (М.А. Глазковская, 1976). Предельно допустимыми количествами тяжелых металлов в почве называют такую их концентрацию, которая при длительном воздействии на почву и произрастающие на ней растения не вызывает каких-либо патологических изменений или аномалий в ходе биологических процессов и не приводит к накоплению токсичных элементов в сельскохозяйственных культурах и, следовательно, не может нарушить биологический оптимум. При определении ПДК ТМ в почве

отмечают критическое поле значений, так как любой результат почвенных исследований имеет вероятностный характер. В основе научных разработок ПДК ТМ в почвах должны лежать почвенно-экологические принципы, нормативы следует разрабатывать согласно конкретной почвенно-экологической обстановке.

При нормировании используют два показателя. Первый характеризует внутреннее состояние изучаемых объектов либо состояние объектов, сопряженных с изучаемым. В этой связи почвенный уровень нормирования подразделяют на *транслокационное* (переход элемента в растение), *миграционное воздушное* (переход в воздух), *миграционное водное* (переход в воду) и *общесанитарное*, гигиеническое влияние на самоочищающую способность почвы и почвенный микробиоценоз (табл. 70). Второй — определение ПДК в почве, которое является более целесообразным, так как для почв с их многообразием физико-химических свойств установить единое значение ПДК практически нельзя.

Таблица 70. ПДК химических элементов в почвах и допустимые уровни их содержания по показателям вредности на 01.01.1991 г. (Госкомприрода СССР, № 02-2333 от 10.12.90)

Элемент	ПДК, мг/кг почвы с уче- том фона	Показатели вредности			
		транслокаци- онный (на- копление в растениях)	миграционный		общесанитар- ный
водный	воздушный				
Водорастворимые формы					
Фтор	10	10	10	—	25
Подвижные формы					
Фтор	2,8	2,8	—	—	—
Медь	3,0	3,5	72	—	3,0
Никель	4,0	6,7	14	—	4,0
Цинк	23,0	23,0	200	—	37
Кобальт	5,0	25,0	Более 1000	—	5,0
Хром	6,0	—	—	—	6,0
Валовое содержание					
Свинец	30,0	35,0	260	—	30,0
Ртуть	2,1	2,1	33,3	2,5	5,0
Свинец + ртуть	20,0 + 1,0	20,0 + 1,0	30,0 + 2,0	—	30,0 + 2,0
Медь	~55	—	—	—	—
Никель	~85	—	—	—	—
Цинк	~100	—	—	—	—
Сурьма	4,5	4,5	4,5	—	50
Марганец	1500	3500	1500	—	1500
Ванадий	150	170	350	—	150
Мышьяк	2,0	2,0	15,0	—	10,0

Среди факторов, мешающих поиску единой концентрации токсического элемента, которую можно было бы принять за ПДК, необходимо назвать следующие: буферность почв, формы существования элементов в почвах и неодинаковое содержание одних и тех же форм. Вследствие неодинаковой буферности почв в разной степени инактивируются поступающие токсические вещества, а наличие разных форм элементов в почве делает непростым выбор той, которая была бы наиболее пригодной для нормирования.

При установлении ПДК необходимо использовать не валовое количество тяжелых металлов, а содержание их подвижных соединений, зависящее от типа почв. Так как содержание подвижных соединений тяжелых металлов зависит от свойств почв, то необходимо определять ПДК для каждой почвы.

На основании многолетних вегетационных микрополевых и полевых исследований установлено, что наиболее обобщающие показатели, влияющие на ПДК в почвах, — их кислотно-основные свойства и содержание гумуса. Эти свойства в первую очередь определяют устойчивость почв к загрязнению тяжелыми металлами.

Лимитирующие показатели, по которым устанавливают ПДК, изменяются в зависимости от почвенно-геохимических условий: в одних случаях это может быть поступление тяжелых металлов в растения, в других — переход в другие среды (воду), в третьих — влияние на почвенную биоту. Все разнообразие почвенно-геохимических условий для установления ПДК ТМ учесть практически невозможно.

Таблица 71. Шкала экологического нормирования ТМ для геохимической ассоциации почв со слабкокислой и кислой реакцией, мг/кг

Градации	Свинец	Кадмий	Цинк	Медь	Никель	Ртуть
Уровень содержания:						
очень низкий	< 5	< 0,05	< 15	< 5	< 10	< 0,05
низкий	5—10	0,05—0,10	15—30	5—15	10—20	0,05—0,10
средний	10—35	0,10—0,25	30—70	15—50	20—50	0,10—0,25
повышенный	35—70	0,25—0,50	70—100	50—80	50—70	0,25—0,50
высокий	70—100	0,50—1,00	100—150	80—100	70—100	0,50—1,00
очень высокий	100—150	1—2	150—200	100—150	100—150	1—2
Уровень загрязнения:						
низкий (ПДК)	100—150	1—2	150—200	100—150	100—150	1—2
средний	150—500	2—5	200—500	150—250	150—300	2—5
высокий	500—1000	5—10	500—1000	250—500	300—600	5—10
очень высокий	> 1000	> 10	> 1000	> 500	> 600	> 10

В табл. 71 приведены данные экологического нормирования для геохимической ассоциации почв со слабкокислой и кислой реакцией (рН_{4,0}—6,0 с преобладанием окислительной обстановки). Показатели

шкалы — довольно гибкие величины, учитывающие среднее содержание элементов в почвах, их вариабельность в зависимости от концентрации. Уровни загрязнения обоснованы в зависимости от отрицательных последствий воздействия тяжелых металлов, в первую очередь, на растения и почвенно-грунтовые воды.

4.5. ПДК ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ

Предельно допустимые концентрации вредных химических соединений в продуктах питания (ПДК_{пр.}) разработаны для ряда химических элементов, способных в определенных количествах вызвать патологический эффект. «Временные гигиенические нормативы содержания химических элементов в основных пищевых продуктах» (1982) предусматривают дифференцирование ПДК_{пр.} по различным видам продуктов (табл. 72).

Таблица 72. ПДК химических элементов в пищевых продуктах, мг/кг продукта

Элемент	Виды продуктов						
	рыбные	мясные	молочные	хлеб, зерно	овощи	фрукты	соки
Алюминий	30,0	10,0	1,0	20,0	30,0	20,0	10,0
Железо	30,0	50,0	3,0	50,0	50,0	50,0	15,0
Иод	2,0	1,0	0,3	1,0	1,0	1,0	1,0
Кадмий	0,1	0,05	0,01	0,022	0,03	0,03	0,002
Медь	10,0	5,0	0,5	5,0	10,0	10,0	5,0
Мышьяк	1,0	0,5	0,05	0,2	0,2	0,2	0,2
Никель	0,5	0,5	0,1	0,5	0,5	0,5	0,3
Олово	200,0	200,0	100,0	—	200,0	100,0	100,0
Ртуть	0,5	0,03	0,005	0,01	0,02	0,01	0,005
Свинец	1,0	0,5	0,05	0,2	0,5	0,4	0,4
Селен	1,0	1,0	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Сурьма	0,5	0,1	0,05	0,1	0,3	0,3	0,2
Фтор	10,0	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Хром	0,3	0,2	0,1	0,2	0,2	0,1	0,1
Цинк	40,0	40,0	5,0	25,0	10,0	10,0	10,0

Для ряда сельскохозяйственных культур установлены ПДК_{пр.} пестицидов и их метаболитов. Гигиенические нормативы учитывают физико-химические свойства пестицидов, время сохранения их остатков и метаболитов в пищевых продуктах, способы применения и особенности самих продуктов, т. е. рН клеточного сока, активность ферментных систем, проницаемость клеточных мембран. Поскольку экспериментальное определение ПДК_{пр.} весьма длительно, для уста-

новления временно допустимых концентраций пестицидов в продуктах питания (ВДК_{пр}) используют расчетные методы.

Для расчета ВДК_{пр} пестицидов (мг/кг) Каган, Сасинович и Овсенко (1971) предложили формулу

$$\text{ВДК}_{\text{пр}} = 0,13 \cdot 10^{-2} \cdot \text{ЛД}_{50} + 76.$$

Щишкова, Елизарова и др. (1973) рекомендовали рассчитывать ВДК_{пр} для пестицидов различных классов по их предельно допустимым концентрациям, регламентированным для воды природных водоемов (ПДК_в). Для фосфорорганических пестицидов была предложена формула

$$\text{ВДК}_{\text{пр}} = 1,45\text{ПДК}_{\text{в}} + 0,68,$$

а для хлорорганических

$$\text{ВДК}_{\text{пр}} = 2,2\text{ПДК}_{\text{в}} + 0,33.$$

Однако нельзя забывать, что расчетное регламентирование ВДК токсичных соединений лишь тогда дает достоверные результаты, когда уравнения основаны на токсикометрических и физиологических параметрах и нормативных величинах из смежных областей гигиены, которые, в свою очередь, установлены по результатам экспериментальных исследований.

Строгое соблюдение величин ПДК и ВДК в отдельных компонентах биосферы и продуктах питания еще не является гарантией сохранения здоровья людей и обеспечения чистоты окружающей среды. В последние годы ПДК многих химических соединений неоднократно пересматривались и в подавляющем большинстве случаев — в сторону их уменьшения. Кроме того, известно, что многие живые организмы и растения значительно чувствительнее к загрязняющим веществам, чем люди. Поэтому в будущем нормативы содержания химических соединений в окружающей среде должны устанавливаться не только с санитарно-гигиенических, но с экологических позиций, что неизбежно приведет к дальнейшему снижению величин ПДК и ВДК.

Контрольные вопросы

1. Дайте определение предельно допустимых концентраций (количеств).
2. Опишите виды предельно допустимых концентраций.
3. Какова система наблюдений за ПДК в атмосфере?
4. Каковы уровни ПДК в водных системах?
5. Как определить пригодность воды для использования в различных целях?
6. Приведите значения ПДК загрязняющих веществ в пищевых продуктах.

МОНИТОРИНГ ХИМИЧЕСКОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ БИОСФЕРЫ

5.1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МОНИТОРИНГЕ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Пристальное внимание к проблемам наблюдений и контроля за состоянием и уровнем загрязнения природной среды большинства развитых стран мира проявляется, по крайней мере, со времени Стокгольмской конференции 1972 г., на которой была выработана специальная Программа ООН по окружающей среде, которая получила дальнейшее развитие в многочисленных документах, конвенциях, решениях, принятых на международных конференциях по охране окружающей среды во все последующие годы, включая 2000 г.

Основная задача глобальной системы мониторинга состоит в раннем предупреждении о наступающих естественных или антропогенных изменениях состояния природной среды, которые могут нанести прямой или косвенный ущерб здоровью или благосостоянию людей. Стало очевидным, что любые негативные изменения природной обстановки прямо или косвенно влияют на жизнь человека. В настоящее время употребляют два основных термина, касающихся оценки качества окружающей среды: мониторинг и контроль. *Мониторингом* называют систему наблюдений, оценки и прогноза изменений состояния окружающей среды под влиянием антропогенных воздействий. Иногда дают такое определение: мониторинг — слежение за какими-то объектами или явлениями в приложении к среде жизни. Мониторинг не включает задачи управления качеством окружающей среды, тогда когда контроль подразумевает не только наблюдение и получение информации, но и элементы воздействия, управления состоянием среды.

Различают довольно много видов мониторинга как по характеру загрязнения среды, так и по методам или целям наблюдения. В соответствии с тремя типами загрязнений различают мониторинг глобальный, региональный, импактный; по способам — авиационный, космический, дистанционный; по задачам — прогностический и т. п.

Глобальный мониторинг предусматривает слежение за общемировыми процессами и явлениями в биосфере и осуществление прогноза возможных изменений.

Региональный мониторинг охватывает отдельные регионы, в пределах которых имеют место процессы и явления, отличающиеся по

природному характеру или по антропогенным воздействиям от общего базового фона.

Импактный мониторинг предусматривает осуществление наблюдений в особо опасных зонах и местах, обычно непосредственно примыкающих к источникам загрязняющих веществ.

Важное значение имеет так называемый *базовый* (или *фоновый*) *мониторинг*, задача которого — слежение за состоянием природных систем и природными процессами, на которые практически не влияют региональные антропогенные факторы. Базовый мониторинг позволяет охарактеризовать состояние природы как бы в ее «чистом» виде, хотя глобальные загрязнения все же вносят определенный вклад в изменение природной среды. Для осуществления базового (фоновый) мониторинга используют удаленные от промышленных регионов территории, в том числе биосферные заповедники.

При мониторинге качественно и количественно характеризуются состояние воздуха, а также поверхностных вод, климатические изменения, свойства почвенного покрова, состояние растительности и животного мира. К каждому из перечисленных компонентов биосферы предъявляются особые требования и разрабатываются специфические методы анализа. Наиболее сложным и трудоемким является почвенно-химический, или почвенно-экологический мониторинг.

5.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ ЗА СОДЕРЖАНИЕМ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В БИОСФЕРЕ

Для успешного осуществления контроля состояния окружающей среды используются как классические методы химического анализа (гравиметрический и титриметрический), так и современные методы инструментального анализа. В последние годы для наблюдения за состоянием гидросферы или почвенного покрова все чаще применяют дистанционные методы с использованием авиации, аппаратуры спутников и околоземных космических станций. Выбор наиболее перспективного метода химического или физико-химического анализа определенного объекта окружающей среды включает несколько стадий:

1) установление перечня определяемых соединений (например, неорганические, органические или биологические примеси; взвеси и растворенные вещества и т. п.), а также перечня основных компонентов субстрата, в которых предстоит определять загрязняющие вещества;

2) выбор стандартного или общепринятого метода анализа, позволяющего наиболее просто, быстро, но с требуемой точностью выполнить нужное определение; если такого метода нет, следует выбрать другой, возможно более соответствующий поставленной задаче, и в случае необходимости модифицировать его, приведя в соответствие с целью анализа.

В табл. 73 приведена классификация методов химического анализа, широко используемых при определении загрязняющих веществ в

различных компонентах биосферы. В эту таблицу не включены многие методы анализа (ион-селективные электроды, термография, электронная микроскопия, рентген-дифрактометрия, ядерный магнитный резонанс, масс-спектрометрия, тонкослойная хроматография и др.); некоторые из них успешно используются в аналитической химии загрязняющих веществ, но часть малодоступна массовым лабораториям из-за сложности оборудования и высокой стоимости.

Таблица 73. Методы определения загрязняющих веществ в биосфере

Метод	Образец	Требуемое оборудование	Относительная селективность	Средняя продолжительность анализа, ч	Определяемые компоненты объекта анализа
Гравиметрический	Т, Ж, Г	Стандартное лабораторное	Хорошая	1—2	Основные компоненты
Титриметрический	Т, Ж, Г	То же	»	0,25—0,5	Основные и полумикрокомпоненты
Спектрофотометрия в видимой части	Т, Г, Ж	Колориметр, спектрофотометр	Удовлетворительная	0,5—1,0	Полумикро- и микрокомпоненты
Ультрафиолетовая спектрофотометрия	Т, Г, Ж	Уф-Спектрофотометр	»	0,5—1,0	Полумикро- и микрокомпоненты (хромофоры и органические вещества)
Пламенная эмиссионная спектроскопия	Т, Ж	Пламенный фотометр	Хорошая	0,25—0,5	Микрокомпоненты (щелочные, щелочно-земельные и другие металлы)
Атомно-абсорбционная спектроскопия	Т, Ж	АА-Спектрофотометр	Отличная	0,25—0,5	Микрокомпоненты (переходные и другие металлы)
Газовая хроматография	Ж, Г	Газовый хроматограф	»	0,25—0,5	От основных до микрокомпонентов; органические и металлоорганические соединения
Вольтамперометрия	Ж	Импульсный полярограф постоянного тока	Хорошая	0,25—0,5	Микрокомпоненты, следы металлов (As, Bi, Cd, Fe, Pb, Sb, Sn, Zn и др.)
Спектрофлуориметрия	Т, Ж	Регистрирующий спектрофлуориметр	»	0,5—1,0	Микрокомпоненты (органические и неорганические примеси)
Рентгенфлуоресцентная спектроскопия	Т, Ж	РФ-Спектрометр	»	0,25—0,5	Полумикрокомпоненты (элементы в почве)

Метод	Образец	Требуемое оборудование	Относительная селективность	Средняя продолжительность анализа, ч	Определяемые компоненты объекта анализа
Жидкостная хроматография	Т, Ж	Жидкостный хроматограф высокого давления	Хорошая	0,5—1,0	Микрокомпоненты, преимущественно органические вещества
Полярография	Ж	Многофункциональный полярограф	*	0,25—0,5	Полумикро- и микрокомпоненты; многие элементы и органические вещества
Инфракрасная спектроскопия	Т, Ж, Г	Инфракрасный спектрометр	Удовлетворительная	0,5—2,0	Основные и микрокомпоненты; органические вещества и газы
Микробиологический	Т, Ж	Микробиологическое оборудование	*	12	Микрокомпоненты, организмы

Основным фактором в выборе методов исследований воздуха, природных и сточных вод и почв является, как правило, стоимость и доступность оборудования. По этой причине в большинстве заводских, агрохимических, природоохранных и других лабораторий такие методы, как масс-спектрометрия, электронный парамагнитный резонанс, ядерный магнитный резонанс, практически не используются.

5.3. МОНИТОРИНГ БИОГЕОЦЕНОЗОВ

При изучении и оценке устойчивости природных образований используются методы биоиндикации антропогенных воздействий на природные биогеоценозы. *Биоиндикация* — это обнаружение и определение биологически и экологически значимых антропогенных нагрузок по реакциям на них живых организмов и их сообществ. При биоиндикации используют некоторые общие допущения, в частности принимают сходство путей поступления загрязняющих веществ в биосферу и на поверхность почвенного и растительного покрова, тесную корреляцию между показателями видовой чувствительности различных видов растений к разным видам техногенных загрязнений.

Например, если данный вид чувствителен к каким-либо загрязняющим веществам, то можно допустить, что он чувствителен и к другим: хвойные породы деревьев чувствительны как к радиоактивному загрязнению, так и к другим видам промышленного загрязнения. В пределах

отдельных таксономических групп (роды, семейства) у древесных растений проявляется тесная корреляция между способностью адаптироваться к широкому спектру условий природной среды и устойчивостью к неблагоприятным физико-химическим воздействиям.

Во многих случаях удобно выделять так называемые *критические экосистемы*, или системы, чувствительные к широкому спектру антропогенных нагрузок. К таким критическим системам относятся хвойные леса. В лиственных лесах биоиндикационные исследования проводят на доминирующих видах травянистых растений, у которых визуально определяют поражение (ожоги, снижение роста, изменение формы и окраски листьев). В лесостепи это такие виды, как земляника, клубника, осот полевой, мятлик полевой, вейник ползучий, вьюнок полевой, полынь пахучая.

Одним из перспективных подходов в оценке состояния природной среды является контроль за биогенным круговоротом веществ и продуктивностью биоты. Состояние биогеоценоза, по Д.А. Криволуцкому и Е.А. Федорову (1984), объективно характеризуют такие показатели, как запас доступных растениям биогенных элементов (азота, фосфора); первичная и вторичная продуктивность экосистем. При длительном воздействии загрязняющих веществ даже в очень низких концентрациях возможные экологические последствия могут проявиться спустя длительное время. Для прогноза этих последствий и их своевременного предупреждения можно использовать такие чувствительные показатели, как количество пыльцы и семян, частота нарушений хромосом в клетках меристемы*, фракционный состав белков растительных тканей.

Животные также могут быть объектами биоиндикационных исследований. Удобны в этом отношении многие представители почвенной фауны, которые составляют 90—99 % биомассы и 95 % всех видов, входящих в наземный зооценоз. К животным, используемым в качестве биоиндикаторов химического загрязнения, предъявляют следующие требования: высокая численность, интенсивный обмен веществ, большая продолжительность жизни, интенсивное размножение, оседлость, малый индивидуальный участок обитания, постоянный контакт с изучаемым антропогенным фактором, легкость сбора массового материала исследователем в полевых условиях, чувствительность животного к изучаемому фактору, сравнительно крупные размеры для анатомирования (Д.А. Криволуцкий и др., 1983).

Для осуществления контроля за состоянием биосферы особое значение имеет разработка нормативов, регламентирующих допустимые выбросы и сбросы загрязняющих веществ в окружающую среду и поступление их в природные экосистемы с учетом воздействия этих

* Образовательная ткань растений, долго сохраняющая способность к делению.

веществ и других антропогенных факторов на организмы и сообщества. В качестве критериев для ограничения антропогенных нагрузок предложено использовать изменения первичной продуктивности в биогеоценозах, повреждения «критических звеньев», нарушения биогеохимических циклов биогенных элементов. При проявлении указанных признаков изменения в экосистемах могут стать необратимыми и завершиться при длительном антропогенном воздействии разрушением экосистем. Поэтому в качестве наиболее чувствительных показателей нарушений экологического равновесия и устойчивости экосистем следует использовать биометрические показатели, чувствительные к антропогенным нагрузкам: количество пыльцы и семян растений, выпадение из состава сообществ отдельных индикаторных видов. Мониторинг биосферы по таким чувствительным параметрам экосистем позволяет проводить раннее выявление неблагоприятных экологических воздействий и принимать своевременные меры по ограничению антропогенных нагрузок на экосистемы задолго до возникновения критических, необратимых ситуаций.

Градации уровней антропогенных нагрузок, основанные на состоянии почвенных микроорганизмов, разработаны Д.Г. Звягинцевым и соавторами (1986). Нагрузка низкого уровня не имеет последствий, система легко возвращается в исходное состояние. Среднему уровню загрязнения соответствуют изменения в микробной системе почвы, которые выражаются в перераспределении степени доминирования в составе активно функционирующих микроорганизмов. Высокому уровню загрязнения соответствуют изменения в микробной системе почвы, которые проявляются в полной смене состава активно функционирующих микроорганизмов, т. е. в образовании нового сообщества. Очень высокому уровню загрязнения соответствуют нарушения, при которых полностью исключается возможность роста микроорганизмов. Таким образом, используя микробиологические подходы, можно оценить уровень загрязнения того или иного биогеоценоза.

5.4. ПРИНЦИПЫ И ЗАДАЧИ ПОЧВЕННОГО МОНИТОРИНГА

Почвенный покров представляет собой систему менее динамичную и более буферную, чем атмосферный воздух или водоемы, поэтому методы исследования его существенно отличаются от методов анализа других природных систем. Одна из особенностей почвы состоит в том, что она накапливает информацию о происходящих процессах и изменениях и поэтому может служить своеобразным свидетелем не только сиюминутного, мгновенного состояния среды, но и отражать прошлые процессы. Кроме того, когда мы говорим о почвенном мониторинге, то должны ясно представлять особую роль почвы в биосфере. Почвенный покров практически незаменим, его восстановление в естествен-

ной природной среде требует сотен лет, а искусственное возобновление стоит очень дорого. Вместе с тем тонкая почвенная оболочка Земли, биомембрана, или геодерма, выполняет ряд важнейших экологических функций, влияя на качество и атмосферного воздуха, и надземных и подземных вод. Поэтому почвенный мониторинг имеет более общий характер и открывает больше возможностей для решения прогностических задач.

По Б.Г. Розанову (1990), почвы и почвенный покров Земли выполняют, по крайней мере, семь важнейших глобальных и экологических функций.

1) Функция поддержания существования жизни на Земле, которая обусловлена тем, что почва аккумулирует в доступных формах элементы питания, запасы воды, создает оптимальные условия для укоренения растений, обитания микроорганизмов, позвоночных и беспозвоночных животных.

2) Обеспечение постоянного взаимодействия большого геологического и малого биологического круговоротов веществ. Сущность этой функции состоит в том, что биогеохимические циклы практически всех элементов, особенно биофилов, и циклы воды в биосфере осуществляются через почву, которая выступает и как регулирующий механизм этих потоков, и как аккумулятор элементов и веществ на поверхности Земли.

3) Регулирование состава атмосферы и природных вод. Почва составляет в атмосферу путем эмиссии многие газы: диоксид углерода, различные оксиды азота и др. Почва способна поглощать из атмосферы многие газы. Как уже было сказано, при сухой погоде почва может непосредственно адсорбировать до 40–60 % всего количества SO_2 , поступающего в почву из атмосферы. Вместе с тем почвы задерживают миграцию тяжелых металлов, нитратов, пестицидов, других органических поллютантов в подземные воды, воды источников и ручьев, предохраняя их тем самым от загрязнения. Задерживаются в почве и крупные механические примеси. Такое протекторное действие почвенного покрова обусловлено поглотительной способностью почв.

4) Регулирование интенсивности биосферных процессов, в частности плотности и продуктивности населяющих поверхность почвы организмов.

5) Накопление на земной поверхности органического вещества — гумуса и связанной с ним энергии.

6) Защита литосферы от излишне интенсивного воздействия экзогенных факторов, вызывающих разрушение горных пород; благодаря этому обеспечиваются нормальные темпы геологической денудации суши, предупреждается (приостанавливается) слишком быстрый вынос продуктов выветривания горных пород в мировой океан.

7) Почва — незаменимый природный ресурс, поскольку именно почва посредством живых организмов обеспечивает человека продо-

вольствием, топливом, строительными материалами, сырьем для многих видов промышленности.

Учитывая все эти многообразные функции, приходится говорить не только о почвенно-экологическом или почвенно-химическом мониторинге, но и специально разрабатывать основы экологического почвенного мониторинга. К сожалению, до сих пор нет согласованных программ всех видов мониторинга.

В основе почвенного мониторинга в целом должны лежать следующие основные принципы:

- 1) разработка методов контроля за наиболее уязвимыми свойствами почв, изменение которых может вызвать потерю плодородия, ухудшение качества растительной продукции, деградацию почвенного покрова;

- 2) постоянный контроль за важнейшими показателями почвенного плодородия;

- 3) ранняя диагностика негативных изменений почвенных свойств;

- 4) разработка методов контроля за сезонной динамикой почвенных процессов с целью прогноза ожидаемых урожаев и оперативного регулирования развития сельскохозяйственных культур, изменением свойств почв при длительных антропогенных нагрузках.

Наиболее уязвимых свойств почв и особо опасных процессов немного, некоторые из них проявляются только в конкретных почвенно-климатических зонах. Общими для многих почв является потеря гумуса, увеличение кислотности или щелочности, неблагоприятные изменения состава обменных катионов, эрозия и дефляция, загрязнение почв пестицидами, детергентами и другими органическими соединениями, угнетение почвенной биоты.

Меньшее значение имеют засоление и осолонцевание, проявляющиеся в степных и аридных условиях, загрязнение нефтепродуктами в районах нефтепромыслов и нефтеперерабатывающих предприятий.

Потеря гумуса и изменение его качественного состава проявляются практически во всех почвах любых природных зон. Эти процессы вызваны интенсивной обработкой, недостаточным количеством вносимых органических удобрений, эрозией. По некоторым данным, за последние 100 лет многие почвы, в том числе наиболее гумусированные — черноземы, потеряли 30—50 % исходного содержания гумуса. Опасно возрастание кислотности почв, характерное для северных гумидных регионов и некоторых почв влажных субтропических и тропических регионов. Оно вызвано недостаточно обоснованным или неправильным применением минеральных удобрений без предшествующего известкования, а в некоторых случаях выпадением кислых осадков.

Так же опасно увеличение щелочности, выявленное в семиаридных и аридных областях при избыточном орошении, повышении уровня грунтовых вод. Повышению щелочности обычно сопутствует измене-

ние состава обменных катионов, увеличение доли ионов натрия в почвенном поглощающем комплексе и в конечном итоге развитие солонцеватости. С неумеренным орошением без дренажа и подъемом уровня почвенно-грунтовых вод связано также усиление степени засоления орошаемых почв степных и сухостепных областей. Эрозия и дефляция развиты практически повсеместно, но проявляются в разных степенях. Контроль за этими явлениями необходим прежде всего для того, чтобы своевременно предупредить недопустимые потери почвенной массы. Загрязнение нефтепродуктами, буровыми растворами проявляется локально, но чрезвычайно опасно, поскольку при высоких уровнях загрязнения почва превращается в бесплодную асфальтоподобную массу.

Все перечисленные показатели и свойства должны входить в задачи агроэкологического мониторинга, поскольку от них зависят уровень урожая и качество получаемых продуктов. Сюда же входит и контроль за содержанием в почве тяжелых металлов, фторидов и других токсичных компонентов.

При почвенном мониторинге, в отличие от мониторинга атмосферы и гидросферы, особенно важной становится ранняя диагностика неблагоприятных изменений свойств почвы. Почвы обладают довольно высокой буферностью по отношению к различным экзогенным нагрузкам, в том числе они сопротивляются изменению реакции среды, изменению содержания доступных растениям элементов питания и токсичных компонентов, окислительно-восстановительного потенциала, емкости поглощения и пр. Поэтому при возникновении негативных процессов изменения свойств почв выявляются не сразу, а лишь тогда, когда ухудшение показателей зашло уже слишком далеко. Так, при постепенном подъеме уровня засоленных почвенно-грунтовых вод постепенно нарастает и степень засоления почв, но на урожай и качество сельскохозяйственной продукции это начинает сказываться только тогда, когда степень засоления превысила опасный предельный уровень. Одновременно могут возрасти щелочность, степень солонцеватости почв, угнетение почвенной биоты. Восстановление благоприятных свойств почвы в этом случае потребует уже больших затрат и материальных ресурсов.

В то же время возможна ранняя диагностика засоления почв по электрической проводимости почвенного раствора, осолонцевания — по pH и активности ионов натрия, загрязнения тяжелыми металлами — по показателям ферментативной активности почвы.

5.5. КОНТРОЛИРУЕМЫЕ ПОКАЗАТЕЛИ И МЕТОДЫ ПОЧВЕННО-ХИМИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА

Как уже отмечалось, цели и задачи мониторинга не включают ни вопросы исследовательской работы, ни вмешательства в протекающие природные процессы. Система мониторинга — это система наблюде-

ний и получения информации о состоянии природной среды. Отсюда непосредственно следует, что выбираемые для мониторинга показатели должны быть по возможности просты, а методы доступны, в том числе для сравнительно небольших лабораторий, не располагающих дорогостоящим оборудованием. Кроме того, необходимо отметить, что если при контроле воздуха или вод основное внимание обращается на вредные или токсичные примеси, то при почвенном мониторинге приходится контролировать многие параметры, характеризующие систему в целом, выявлять признаки, указывающие на возникновение неблагоприятных тенденций или снижение почвенного плодородия. Рассмотрим конкретные важнейшие показатели почвенного мониторинга.

Кислотно-основные свойства. Важнейший и, как правило, достаточный для характеристики почв показатель — это значение pH в водных или солевых вытяжках. Значение pH свидетельствует только о степени кислотности или щелочности почв, но из-за довольно высокой буферности почв оно не позволяет количественно оценить кислотность или щелочность.

Возможны случаи, когда содержание кислотных компонентов в почве нарастает, но pH практически не изменяется. Тогда кроме pH целесообразно определять так называемую *потенциальную кислотность*, которую находят путем титрования щелочью вытяжки из почвы, приготовленной на 1,0 М растворе KCl. В агрохимических лабораториях обычно ограничиваются определением pH таких вытяжек, что в известной мере позволяет судить об уровне потенциальной кислотности почвы.

Для определения pH водных вытяжек используют стеклянные электроды. Навеску массой 10 г воздушно-сухой почвы, пропущенной через сито с отверстиями в 1 мм, помещают в плоскодонную колбу, приливают 25 мл дистиллированной воды (pH 6,0—6,5), взбалтывают в течение 1 ч. В приготовленную суспензию погружают комбинированный электрод или простой H-электрод и электрод сравнения (каломельный или хлорсеребряный) и измеряют ЭДС с помощью любого подходящего pH-метра, иономера или потенциометра. Затем по градуировочному графику, предварительно построенному с помощью стандартных буферных растворов, находят значение pH. На pH-метрах имеется непосредственно шкала pH, настройку которой осуществляют также по стандартным растворам.

Промышленность выпускает стационарные лабораторные pH-метры и переносные — полевые, портативные приборы, удобные для осуществления контроля непосредственно в природной обстановке.

Оптимальный диапазон pH для растений — примерно от 5,0—5,5 до 7,0—7,5. Если кислотность увеличивается, прибегают к известкованию почв; при pH более 7,5—8,0 используют химические средства для снижения pH. Возможно прямое кислдование серной кислотой, чаще

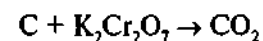
используемое на содовых солонцах-солончаках, внесение гипса, сульфатов железа.

Аналогично получают солевые вытяжки, используя вместо дистиллированной воды 1,0 М раствор KCl. Все остальные операции идентичны. Величины pH следует контролировать 2—3 раза в год, поскольку нежелательные сдвиги могут проявляться только в один из сезонов.

Динамика содержания гумуса. Контроль за содержанием гумуса входит в число первоочередных задач, поскольку изменение количества органического вещества в почве не только прямо связано с изменениями практически всех свойств почв и их плодородия, но отражает влияние внешних негативных процессов, вызывающих деградацию почв.

Для определения содержания гумуса в почве чаще всего используют метод И.В. Тюрина — по окисляемости органического вещества. Принцип метода заключается в следующем. К навеске почвы приливают раствор $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте и кипятят точно 5 мин (в некоторых модификациях метода реакцию проводят при комнатной температуре в течение суток). При этом органические вещества, входящие в состав гумуса, окисляются до CO_2 и H_2O ; для обеспечения полноты окисления используют в качестве катализатора Ag_2SO_4 , по количеству израсходованного окислителя рассчитывают содержание в почве гумуса.

Применение этого метода стало возможным потому, что элементарный состав почвенного гумуса представлен преимущественно углеродом, водородом, кислородом и азотом, но содержание азота мало (около 5 % от количества гумуса) и его практически не принимают во внимание. Соотношение водорода и кислорода в гумусе почти такое же, как в воде, т. е. атомное отношение $H : O = 2 : 1$; иными словами, окислитель не расходуется на окисление водорода до воды. С некоторым приближением считают, что весь окислитель расходуется только на окисление углерода:



При этом Cr^{6+} восстанавливается до Cr^{3+} . Количество израсходованного окислителя находят либо путем обратного титрования солью Мора, либо спектрофотометрически, определяя содержание образовавшегося Cr^{3+} в пробе по интенсивности довольно сильной полосы поглощения при 580 нм.

Недостаток этого метода заключается в том, что реально определяется не содержание углерода, а окисляемость почвы, поэтому метод неприменим для анализа оглеенных и заболоченных почв. Кроме того, результаты наблюдений обусловлены не только изменением количества гумуса в почве, но и степенью его окисленности. При вспашке и длительном сельскохозяйственном использовании органическое вещество почвы дополнительно окисляется, отношение $H : O$ становится

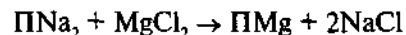
меньше, чем 2 : 1, и на окисление гумуса расходуется уже меньшее количество дихромата. Создается впечатление потерь гумуса, хотя на самом деле возрастает степень его окисленности. Тем не менее этот метод широко используется вследствие его простоты и доступности.

В последнее время стали применять анализаторы углерода, в которых производится сухое сжигание органического вещества в токе кислорода с последующим определением количества выделившегося CO_2 . Этот метод быстр, дает истинное представление о содержании углерода, но не всегда обеспечивает полное сжигание гумуса (это зависит от используемой в анализаторе температуры, продолжительности сжигания и состава газовой смеси); мешающее влияние могут оказать почвенные карбонаты. Анализаторы углерода и комбинированные анализаторы, позволяющие определять углерод, водород и азот, несомненно, перспективны, хотя пока еще дороги и доступны далеко не всем лабораториям.

Для контроля за качественной характеристикой почвенного гумуса целесообразно определять содержание водорастворимых органических веществ, формирующих в значительной мере запас лабильных элементов питания и являющихся показателем доступности гумусовых веществ микроорганизмам.

Вторичное засоление почв. Вторичное, точнее, антропогенное засоление почв проявляется при недостаточно научно обоснованном орошении, строительстве каналов и водохранилищ, при развешивании солевых аккумуляций и др. Химически оно проявляется в увеличении содержания в почвах и почвенных растворах легкорастворимых солей — это NaCl , Na_2SO_4 , MgCl_2 , MgSO_4 и др. Наиболее простой и быстрый метод обнаружения засоления основан на измерении электрической проводимости. Применяют определение электрической проводимости почвенных суспензий, паст насыщения, водных вытяжек, почвенных растворов и непосредственно почв. Быстро и достаточно точно можно контролировать этот процесс, определяя удельную электрическую проводимость водных суспензий с помощью специальных солемеров.

Осолонцевание почв. Химическим признаком осолонцевания обычно служит увеличение содержания в почвах обменного натрия. Для определения его содержания навеску почвы заливают 1 М раствором MgCl_2 , взбалтывают в течение 1 ч и затем определяют количество натрия, вытесненного из почвенного поглощающего комплекса по реакции:



где P — символ почвенного поглощающего комплекса; коэффициенты уравнения в известной степени условны, поскольку основность комплекса практически не может быть определена.

Общее количество вытесненного Na^+ может быть определено ионометрически или на пламенном фотометре. Для ионометрического определения используют выпускаемые промышленностью Na -стеклянные электроды. В ходе анализа непосредственно в суспензию погружают индикаторный стеклянный электрод и электрод сравнения; затем измеряют на потенциометре (иономере) возникшую ЭДС и по градуировочному графику находят количество ионов натрия. Градуировочный график строят по стандартным растворам, содержащим 1 М MgCl_2 и переменные количества NaCl .

Для фотометрического определения Na^+ полученную суспензию фильтруют или центрифугируют, чтобы получить прозрачный раствор, а затем вводят последний в пламя горелки. Градуировочный график строят так же, как и при ионометрическом определении.

Угнетение почвенной биоты. Этот важный показатель, пригодный в том числе и для ранней диагностики негативных процессов в почве, находят, как правило, по косвенным признакам. Сравнительно простой прием, позволяющий оценить суммарную активность почвенных организмов, разлагающих органическое вещество и выделяющих диоксид углерода, состоит в определении так называемого дыхания почвы, или эмиссии почвой CO_2 . В полевых условиях на поверхности почвы устанавливают специальные камеры (предложен ряд систем), которые улавливают выделяющийся CO_2 , например, путем его поглощения раствором щелочи; затем количество поглощенного CO_2 можно измерить потенциометрическим титрованием (по электрической проводимости).

Разработаны методы определения CO_2 в газовой фазе по поглощению энергии электромагнитных колебаний в инфракрасной области. В этом случае CO_2 не фиксируется раствором щелочи, а непосредственно почвенный воздух прокачивают через кювету инфракрасного спектрофотометра и по интенсивности полосы поглощения CO_2 оценивают его содержание в воздухе. Дыхание почвы — хороший показатель, но надо помнить, что эмиссия CO_2 весьма динамична и меняется не только по сезонам года, но и в течение суток (суточная динамика), а также с изменением погодных условий.

Предложены также приемы оценки деятельности почвенных микроорганизмов по уровню азотфиксации, нитрификации. Однако среди других методов более привлекательны методы определения ферментативной активности почвы. Общий характер имеет величина каталазной активности, используют также полифенолоксидазную и дегидрогеназную активность. Комплекс надежных и достаточно простых методов определения различных видов ферментативной активности почв разработан Р.Х. Хазиевым, А.Ш. Галстяном и С.А. Абрамян.

Фитотоксичность почвы. Необходимость определения этого показателя особенно часто возникает при мониторинге химически загрязненных почв или при оценке возможности использования в качестве

мелиорантов или удобрений различного рода отходов: осадков сточных вод, различного рода компостов, гидролизного лигнина.

Для выяснения относительной фитотоксичности используют метод рулонной культуры, выращивая проростки тест-растений на рулоне фильтровальной бумаги из семян, замоченных в растворе с различными концентрациями тяжелых металлов.

Для определения фитотоксичности используют метод определения депрессии гуттации (выделения влаги кончиками листьев растений) при опережающем росте корней по сравнению с листьями. Метод определения фитотоксичности, предложенный Реппо (1979), основан на торможении ростовых процессов в условиях избыточного содержания тяжелых металлов и снижении гуттации.

Фитотоксичность ионов можно также определять по формуле Удовенко (1977)

$$K_t = \frac{(P_k - P_0) c_k}{P_k c},$$

где K_t — коэффициент токсичности; P_k — сухая масса растения в контрольном варианте; P_0 — то же, но в присутствии токсиканта; c_k — содержание иона в сухой массе в контрольном варианте; c_0 — то же, в варианте с токсичным элементом.

Просты и удобны экспериментальные методы определения фитотоксичности: метод проростков и метод угнетения микробных популяций по Н.А. Красильникову (методики описаны на стр. 224—226).

Загрязнение почв нефтепродуктами. При контроле загрязнения почв нефтепродуктами решаются обычно три основные задачи:

- 1) определяются масштабы (площади) загрязнения;
- 2) оценивается степень загрязнения;
- 3) выявляется наличие токсичных и канцерогенных соединений.

Первые две задачи могут решаться дистанционными методами, к которым относится аэрокосмическое измерение спектральной отражательной способности почв. По измеренным величинам *спектральных коэффициентов яркости* (СКЯ) удается обнаружить территории, загрязненные нефтью, а по уровням изменения окраски почв — примерно установить степень загрязнения.

Почвы, как и любые другие природные объекты, селективно отражают электромагнитные колебания. В синей области спектра — от 400 до 500 нм — отражение невелико, чаще всего от 5—10 до 15—20 % интенсивности падающих на поверхность почвы световых потоков. В красной области (около 700—750 нм) наблюдается максимальное отражение, которое для светло-окрашенных почв может достигать 40—60 %. Значение СКЯ почв, загрязненных нефтью, резко снижается, зависимость между величиной спектральных коэффициентов отраже-

ния ρ_λ и содержанием в почве углеводородов нефти (УВ) выражается уравнением

$$\rho_\lambda = \rho_0 + k \cdot 10^{-\alpha[\text{УВ}]},$$

где ρ_0 — отражение от максимально загрязненной почвы; k и α — коэффициенты; [УВ] — содержание углеводородов нефти, %.

По изменению окраски или плотности почернения на аэрофотоснимках можно определить размеры загрязненной территории, конфигурацию площади загрязнения, а по снижению коэффициента отражения в первом приближении оценить степень загрязнения. По Е.А. Бочарниковой, например, для серо-бурых почв Алшеронского полуострова установлены следующие уровни *интегральных коэффициентов отражения* (ИКО):

Почвы	ИКО, %
Незагрязненные	> 27
Слабозагрязненные	22 — 27
Среднезагрязненные	14 — 22
Сильнозагрязненные	< 14

В лабораторных условиях степень загрязнения находят также непосредственно по количеству содержащихся в почве углеводородов. Экстракцию почв проводят гексаном в аппарате Сокстек. Затем гексан отгоняют, а количество извлеченных углеводородов определяют гравиметрически. Метод точен и быстр, но установлено, что гексан, как, впрочем, и другие растворители, не извлекает из почв полностью все углеводороды, источниками которых являются нефть и нефтепродукты.

Следует отметить, что иногда общее количество загрязняющих почвы углеводородов определяют так же, как и при определении гумуса по методу И.В. Тюрина, т. е. по окисляемости. Этот метод в данном случае нельзя считать пригодным, поскольку при окислении углеводородов дихромат расходуется как на реакцию $C \rightarrow CO_2$, так и на реакцию $H \rightarrow H_2O$, таким образом, результаты получаются завышенными.

При мониторинге почв, загрязненных углеводородами, особое внимание уделяется определению полициклических ароматических углеводородов (ПАУ) люминесцентными и газохроматографическими методами.

Загрязнение почв тяжелыми металлами. Как было показано в предыдущих главах, определение степени загрязнения почв тяжелыми металлами не представляется простой задачей. Главная причина заключается в том, что любые элементы в почве присутствуют в форме различных соединений, только часть которых доступна растениям. Но эти соединения могут трансформироваться и переходить из одних форм

в другие. Поэтому для целей мониторинга выбирают в известной мере условно две или три важнейшие группы. Обычно определяют общее (валовое) содержание элементов, лабильные (подвижные) формы их соединений, иногда отдельно определяют обменные формы и водорастворимые соединения.

МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ФИТОТОКСИЧНОСТИ

1. Определение фитотоксичности методом проростков. Метод основан на реакции тест-культур при внесении в почву удобрений, мелиорантов, загрязняющих веществ и т. п. По сути дела, этот метод позволяет выявлять токсичное (ингибирующее) действие тех или иных веществ, и стимулирующее влияние, активизирующее развитие тест-культур. Семена тест-культур высеваются в вегетационные сосуды или лабораторные стаканы, заполненные почвой с добавками изучаемых веществ, или загрязненной и незагрязненной почвой. В ходе опыта фиксируют всхожесть, энергию прорастания, длину надземной и корневой систем, массу сухого вещества надземной и подземной части.

Выбор тест-культур. Желательно иметь быстро прорастающие культуры, которые обычно выращиваются в хозяйствах изучаемого региона. Так, для изучения дерново-подзолистой почвы нередко используют овес как представитель злаковых несимбиотрофных растений и горох — представитель бобовых, способных к азотфиксации. Для степных почв можно взять пшеницу, люцерну, бобы, фасоль. Важно, чтобы были использованы одновременно растения, фиксирующие и не фиксирующие азот.

Условия опыта. Опыт проводится на световых стеллажах или в вегетационных домиках при поддержании постоянной влажности почвы. Принята влажность, равная 70 % от полной влагоемкости (ПВ). С этой целью для изучаемых почв или смесей предварительно определяют полную влагоемкость стандартным методом, используя одинаковую подготовку проб (измельчение, растирание, перемешивание и пр.). В начале опыта почву увлажняют расчетным объемом воды, чтобы влажность была 70 % ПВ. В ходе опыта влажность поддерживают постоянной, для чего сосуды взвешивают после первого увлажнения немедленно, а затем периодически повторяют взвешивание и потерю массы за счет эвапотранспирации компенсируют добавлением в сосуды недостающей воды.

Ход анализа. Возможны три варианта опыта. В первом варианте к почве добавляют исследуемое на фитотоксичность вещество. Это может быть буровой раствор, мелиорант (фотогипс и пр.), лигнинный компост, осадки сточных вод. Добавленные дозы должны превышать в максимальных вариантах намечаемые для внесения в реальных усло-

виях. Во втором варианте просто сравниваются две почвы или более, попарно — незагрязненная и загрязненная.

Третий вариант: загрязненная почва добавляется к незагрязненной в возрастающих количествах (вплоть до 100 %). Все опыты ставят не менее чем в трехкратной повторности. Смеси (если они используются) тщательно перемешивают.

В стеклянные стаканы помещают по 100 г субстрата (смеси или почвы), увлажняют его до 70 % от ПВ (и такую влажность поддерживают в течение всего опыта) и в каждый сосуд высевают по 13 семян тест-культуры. На четвертые сутки стаканы помещают на световой стеллаж с освещением в течение 14 ч в сутки (с 6 до 20 ч). В этих условиях тест-культуры выращивают в течение двух недель.

В процессе опыта ведут наблюдения по следующим показателям: записывают время появления всходов и их число на каждые сутки; оценивают общую всхожесть (к концу опыта); измеряют регулярно длину надземной массы (высоту растений). По окончании опыта растения осторожно отделяют от земли, просушивают, стряхивают остатки почвы и измеряют окончательную длину надземной части растений, длину корней. Затем высушивают растения на воздухе и отдельно взвешивают биомассу надземных частей и корней. Сопоставление этих данных позволяет выявить факт фитотоксичности или стимулирующего действия. Следует также обратить внимание на окраску растений (раннее пожелтение), характер корней, например более короткие, но густые.

Фитотоксический эффект может быть рассчитан по разным показателям. Если, например, опираться на массу растений, то фитотоксический эффект ФЭ (%) рассчитывают по формуле

$$\text{ФЭ} = \frac{M_k - M_x}{M_k} 100,$$

где M_k — масса контрольного растения (или всех растений на сосуд); M_x — масса растения (растений), выращенного на предположительно фитотоксичной среде.

2. Определение фитотоксичности по азотобактеру (метод Красильникова). Свежеприготовленную агаровую среду Эшби разливают в стерильные чашки Петри и после застывания накрывают стерильными пластинками целлофана, которые тщательно расправляют на поверхности агара металлическим шпателем. Целлофан предварительно нарезают кружками диаметром, равным диаметру чашки Петри, помещают в свободную чашку Петри, смачивают водой и в таком виде стерилизуют в автоклаве.

На поверхность целлофана в центр чашки с агаром кладут комочек испытуемой почвы диаметром 2 см, также увлажненной водой. Можно расположить не один, а четыре-пять комочков на равном расстоянии

друг от друга, тогда диаметр их будет несколько меньше, около 1 см. После наложения комочков почвы на целлофан чашки выдерживают в термостате в течение суток. Через сутки целлофан с почвой снимают с агара, а среду засевают суточной культурой.

При наличии в почве токсичных веществ на газоне азотобактера на поверхности агара образуются стерильные зоны. Количественной мерой фитотоксичности служит диаметр образующейся стерильной зоны. Аналогично можно провести анализ и с другими микроорганизмами, если этого требуют условия работы. Опыт должен проводить специалист, имеющий навык микробиологических работ.

Контрольные вопросы

1. Что такое мониторинг окружающей среды?
2. Назовите принципы мониторинга почв и других объектов биосферы.
3. Опишите особенности методов мониторинга при различных видах загрязнения.
4. Что такое система показателей мониторинга?

МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

При контроле загрязнения природных объектов поллютантами различного происхождения используются как классические методы химического анализа (гравиметрический и объемный), так и современные методы инструментального анализа. Выбор наиболее перспективного метода химического или физико-химического анализа определенного объекта окружающей среды включает несколько стадий:

1) установление перечня определяемых соединений (например, неорганические, органические или биологические примеси; взвеси и растворенные вещества и т. п.), а также перечня основных компонентов субстрата, в которых предстоит определять загрязняющие вещества;

2) выбор стандартного или общепринятого метода анализа, позволяющего возможно более рационально и с требуемой точностью выполнить нужное определение; если такого метода нет, следует выбрать другой, наиболее соответствующий поставленной задаче, и в случае необходимости модифицировать его, приведя в соответствие с целью анализа.

В этой главе рассмотрены аналитические особенности определения отдельных классов химических загрязняющих веществ и методы охраны биосферы при химическом загрязнении.

6.1. МЕТОДЫ ОХРАНЫ АТМОСФЕРЫ ОТ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

В настоящее время в большинстве производственных процессов используются открытые технологические циклы, связанные с выбросом в атмосферу твердых частиц и отходящих газов, химический состав и концентрация которых определяются особенностями производства, хотя с экологических позиций более предпочтительны закрытые.

Рассеяние химических соединений в атмосфере. Как правило, на каждом предприятии для отвода газов и пылеудаления используют высокие (200—350 м) трубы. Их применение позволяет распределять загрязняющие вещества на большие площади, снижая тем самым их общую концентрацию в атмосфере. Так, из трубы высотой 200 м пылегазовые потоки расходятся на 20 км, а из трубы высотой 250 м — на 75 км. Расчеты рассеивания атмосферных выбросов предприятий осуществляются на основе «Указаний по расчету рассеивания в атмо-

фере вредных веществ, содержащихся в выбросах предприятий СН 369—74». Методика расчета основана на определении концентрации загрязняющих веществ в приземном слое воздуха (мг/м^3).

Максимальная концентрация каждого токсичного соединения $C_{\text{макс}}$ в приземном слое атмосферы не должна превышать максимальной разовой предельно допустимой концентрации данного вещества ПДК_{м.р.} в атмосферном воздухе:

$$C_{\text{макс}} \leq \text{ПДК}_{\text{м.р.}}$$

Значение $C_{\text{макс}}$ при выбросе нагретой газовой смеси из одиночного источника с круглым устьем (трубы) при неблагоприятных метеорологических условиях на расстоянии x (м) от источника определяется по формуле (Н.С. Торочешников и др., 1981)

$$C_{\text{макс}} = \frac{AMFmn}{H^2 \sqrt[3]{V\Delta t}},$$

где A — коэффициент, зависящий от условий вертикального и горизонтального рассеивания вредных веществ в атмосферном воздухе (для Центральной части России он составляет 120);

M — масса вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу, г/с;

F — безразмерный коэффициент, учитывающий скорость оседания частиц загрязняющих веществ в атмосферном воздухе (для газообразных соединений и мелкодисперсных аэрозолей он равен 1; для пыли и золы F зависит от степени очистки η : при $\eta \geq 90\%$ $F=2$, при $\eta < 75\%$ $F=3$);

m, n — безразмерные коэффициенты, учитывающие условия выхода газовой смеси из источника (трубы): обычно $m \approx 1$, но может варьировать от 0,8 до 1,5; n изменяется от 1 до 3;

H — высота трубы над уровнем земли, м;

Δt — разность температур выбрасываемой газовой смеси t_r и воздуха, $^{\circ}\text{C}$ ($\Delta t = t_r - t_a$);

V — объем выбрасываемой газовой смеси, $\text{м}^3/\text{с}$.

Предельно допустимый выброс ПДВ (г/с) вредного вещества в атмосферу при повышенной температуре из одиночного источника, при котором обеспечивается его концентрация в приземном слое воздуха, не превышающая ПДК, определяется по формуле

$$\text{ПДВ} = \frac{\text{ПДК} H^2 \sqrt[3]{V\Delta t}}{AMn}$$

При этом концентрация вредного вещества в отходящих газах возле устья трубы не должна превышать значения $C_{\text{макс(тр)}}$ (г/м^3), определяемой по формуле

$$C_{\text{макс(тр)}} = \frac{\text{ПДВ}}{V} = \frac{\text{ПДК} H^2 \sqrt[3]{V\Delta t}}{AMn}.$$

Минимальная высота трубы H (м) в первом приближении может быть найдена по формуле

$$H = \sqrt{\frac{AMFmn}{\text{ПДК} \sqrt[3]{V\Delta t}}}.$$

При неблагоприятных метеорологических условиях и высоте трубы H концентрация вредных веществ вблизи от земной поверхности достигает максимума $C_{\text{макс(пов)}}$ на расстоянии x (м):

$$x = kH,$$

где k — безразмерный коэффициент, среднее значение которого ~ 20 .

Рассеяние вредных веществ в атмосфере не является эффективным средством ее защиты от загрязнений, однако к нему до сих пор прибегают, чтобы снизить концентрацию токсичных соединений, например диоксида серы и оксидов азота, в районе их выбросов. Основное внимание при проектировании промышленных предприятий или реконструкции действующих должно уделяться возможно более полной очистке атмосферных выбросов от токсичных компонентов. Практически полная очистка достигается редко, так как затраты на очистные сооружения обычно достигают 15—20 % от капиталовложений на технологическую установку, причем выделение каждой примеси тем сложнее, чем ниже ее содержание в смеси.

Очистка атмосферных выбросов от пыли. Запыленность атмосферы является следствием не только техногенной деятельности, но и многих природных явлений (извержения вулканов, пыль лесных и степных пожаров, космическая пыль). Этот природный фон существенно усиливается вследствие выбросов промышленной пыли, которые распределяются между отдельными отраслями хозяйства следующим образом (%): промышленность строительных материалов — 34,7; тепловые электростанции — 29,5; автотранспорт — 15,8; черная металлургия — 12,4; химическая промышленность — 4,6; цветная металлургия — 2,2; нефтеперерабатывающая промышленность — 0,5; прочие — 0,3 (Н.С. Торочешников и др., 1981).

Пылевые частицы имеют большую суммарную поверхность и, как следствие, высокую биологическую и химическую активность. Некоторые вещества в воздушно-дисперсном состоянии приобретают новые, подчас опасные свойства, например способность взрываться. Частицы промышленной пыли имеют разнообразную форму и размеры и даже при одной и той же массе оседают с разной скоростью. Поэтому аппаратура пылеулавливания многообразна, хотя в ее основе лежат немногие основные принципы.

Современные аппараты для обеспыливания отходящих газов можно подразделить на четыре группы:

1) механические обеспыливающие устройства, в которых пыль отделяется под действием гравитационных, инерционных или центробежных сил;

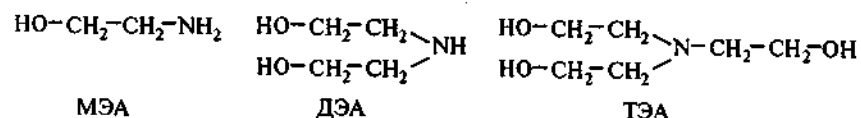
2) мокрые, или гидравлические, аппараты, в которых твердые частицы улавливаются жидкостью;

3) пористые фильтры, удерживающие тонкую пыль;

4) электрофильтры, в которых осаждение пыли осуществляется вследствие ионизации газа и содержащихся в нем пылинок.

Очистка газов от оксидов углерода. Одним из самых распространенных методов улавливания является поглощение водой — способ, не требующий сложной, дорогостоящей аппаратуры, расхода теплоты и основан на использовании дешевого растворителя. Однако он недостаточно эффективен.

Более эффективными поглотителями CO_2 являются растворы этаноламинов. Чаще всего для этой цели используют моно-, ди- и триэтаноламины (МЭА, ДЭА и ТЭА):



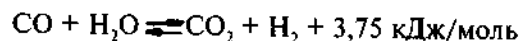
Обычно для поглощения CO_2 используют растворы моноэтаноламина. Он дешев, обладает высокой реакционной способностью, легко регенерируется.

Хорошим поглотителем диоксида углерода является холодный метанол CH_3OH , поглощающая способность которого резко возрастает с понижением температуры и повышением давления в системе CO_2 — метанол.

Эффективными поглотителями диоксида углерода из отходящих газов являются *цеолиты* — алюмосиликаты с пористой структурой и высокой емкостью поглощения.

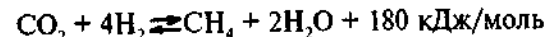
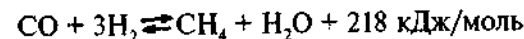
Размер молекул CO_2 (их диаметр составляет $\sim 0,31$ нм) позволяет им проникать внутрь структуры цеолитов. С помощью цеолитов CO_2 извлекают не только из отходящих, но и из природных газов и используют этот процесс для удаления CO_2 из современных экологически изолированных систем, например из атмосферы космических кораблей.

В отличие от малотоксичного диоксида углерода его оксид CO — высокотоксичный газ: его $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$ — 20 мг/м^3 , $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$ — 3 мг/м^3 и $\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$ — 1 мг/м^3 . Для очистки газовых выбросов от CO используют реакцию его доокисления до CO_2



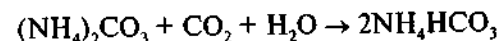
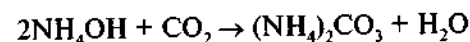
проводимую с использованием оксидных железных катализаторов.

Для удаления небольших остаточных (до 2 % от суммы газов) количеств оксида углерода используют в процессе метанирования:



Обычно эти реакции используются как заключительная ступень очистки газа после каталитического окисления CO до CO_2 и выделения последнего растворами этаноламинов. Процесс метанирования проводится на катализаторах, содержащих 76—78 % NiO и 20—22 % Al_2O_3 .

Если оксид углерода необходимо удалить практически полностью, используют метод его абсорбции медно-аммиачным раствором. Оксид углерода под высоким давлением поглощается в противоточном абсорбере раствором медно-аммиачного комплекса:



Чтобы улучшить условия очистки, абсорбцию проводят при высоком давлении (32 МПа) и температуре около 0°C , десорбцию осуществляют при атмосферном давлении и температуре около 80°C .

Очистка газов от диоксида серы. Диоксид серы SO_2 оказывает сильное токсическое действие уже при концентрации в воздухе $0,25$ — $0,50 \text{ мг/м}^3$, а при средней концентрации более $0,50 \text{ мг/м}^3$ отмечается повышение смертности и числа госпитализаций. В нашей стране на SO_2 установлены следующие предельно допустимые концентрации: $\text{ПДК}_{\text{р.з.}}$ — 10 мг/м^3 ; $\text{ПДК}_{\text{м.р.}}$ — $0,02 \text{ мг/м}^3$ и $\text{ПДК}_{\text{с.с.}}$ — $0,005 \text{ мг/м}^3$.

Используемые в промышленных масштабах методы очистки отходящих газов от SO_2 можно разделить на три основные группы:

1) *аммиачные методы*, позволяющие получать сульфит и гидросульфит аммония, которые используются как товарные продукты;

2) *методы нейтрализации*, обеспечивающие высокую степень очистки газов, но дающие в качестве побочных продуктов сульфиты и сульфаты, не имеющие широкого спроса в народном хозяйстве;

3) *методы каталитического окисления* SO_2 до SO_3 с последующим получением разбавленной серной кислоты.

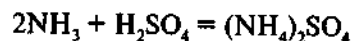
Очистка отходящих газов от аммиака. Аммиак NH_3 , являющийся исходным сырьем для производства азотной кислоты и находящийся применение во многих химических производствах, обладает токсическими свойствами и вызывает раздражение слизистых оболочек, ожоги,

удушие. В воздухе рабочей зоны его ПДК_{р.з.} составляет 20 мг/м³, а в воздухе населенных пунктов ПДК_{м.р.} и ПДК_{с.с.} не превышают 0,2 мг/м³.

В зависимости от вида производства концентрация NH₃ в газах, подлежащих очистке, может изменяться в широких пределах — от 0,05 до 70—80 %.

Простейшим способом очистки отходящих газов от аммиака является его абсорбция водой.

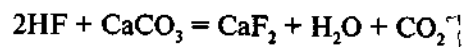
Иногда водную очистку дополняют доочисткой раствором серной кислоты с получением сульфата аммония:



Этот процесс практически необратим, и его можно проводить в простых одноступенчатых аппаратах. Если доочистку производить с помощью раствора фосфорной кислоты, полученный раствор (NH₄)₃PO₄ может быть использован в качестве ценного жидкого удобрения.

Очистка отходящих газов от галогенов и их соединений. Основными источниками поступления в атмосферу соединений фтора являются производства фосфорных удобрений, плавиковой кислоты и ее солей, фторорганических соединений и металлического алюминия. В дымовые газы фтор поступает в виде HF, SiF₄ и тумана H₂SiF₆. Для их выделения используют методы сухой и мокрой абсорбции.

В качестве сухих хемосорбентов используют известняк CaCO₃, активированный оксид алюминия Al₂O₃. При пропускании сквозь слой молотого известняка отходящих газов протекает реакция



Отработанный хемосорбент содержит 80—95 % CaF₂ и используется как товарный флюорит. Степень очистки газовых выбросов от HF достигает 95 %.

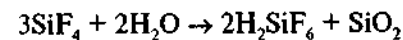
В основе очистки фторсодержащих газов методом мокрой абсорбции лежит улавливание HF и SiF₄ водой в насадочных колонках, пенных скрубберах, скрубберах Вентури.

Газообразный фтороводород растворяется в воде согласно реакции



равновесие которой сильно сминуто вправо. Парциальное давление HF над водным раствором очень мало и зависит от температуры и концентрации HF в жидкой фазе: при повышении ее до 1 % и выше орошающая жидкость заменяется.

Тетрафторид кремния, улавливаемый из газов при контакте с водой, подвергается гидролизу по реакции



Степень мокрой очистки отходящих газов суперфосфатного производства от HF и SiF₄ в скрубберах Вентури достигает 94,5—97,8 %; если же их содержание в атмосферных выбросах превышает предельно допустимый уровень, необходимо применение двухступенчатой очистки. Из разбавленных стоков, образующихся при очистке фторсодержащих газов водой, фторид-ион извлекают неорганическими сорбентами, и образующийся твердый фторид возвращается в цикл производства HF.

При промышленном получении хлора и щелочей методом электролиза хлоридов, переработке руд титана, ниобия, тантала и других металлов методом хлорирующего обжига, получения хлористоводородной кислоты и многих хлорорганических соединений в атмосферу выбрасываются газы, содержащие хлор, хлороводород и другие соединения хлора. В последнее время источниками поступления HCl в окружающую среду стали печи сжигания хлорсодержащих промышленных отходов и бытового мусора, содержащего полимерные материалы.

Для очистки атмосферных выбросов от хлора используются *абсорбционные* и *хемосорбционные* способы. В качестве сорбентов для хлора используются вода, растворы щелочей, водорастворимых органических соединений и в ряде случаев органические растворители — чаще всего едкий натр, сода, известковое молоко.

Хлороводород выделяется из отходящих газов значительно легче, чем хлор. Его выделение осуществляется вследствие абсорбции HCl водой или щелочными растворами в разнообразных аппаратах — насадочных скрубберах, скрубберах Вентури, в аппаратах пенного типа. Недостатком поглощения хлороводорода водой в насадочных аппаратах является интенсивное образование тумана капельно-жидкой соляной кислоты, улавливание которой происходит менее интенсивно, чем газообразного HCl. Поэтому степень извлечения HCl этим методом не превышает 88 %.

Применение для очистки отходящих газов от хлороводорода растворов щелочных реагентов (NaOH, Na₂CO₃, CaO) существенно повышает эффективность улавливания и одновременно позволяет нейтрализовать образующийся сток. Утилизация HCl отходящих газов представляет собой сложную проблему современной химической промышленности. Н.С. Торочешников и др. (1981) предложили ряд направлений возможного использования хлороводорода из промышленных газов, в том числе:

- 1) переработка в концентрированную соляную кислоту;
- 2) получение хлоридов некоторых металлов (CaCl₂, FeCl₂, ZnCl₂, BaCl₂ и др.);

3) использование хлороводорода для гидрохлорирования и окислительного хлорирования органических соединений;

4) переработка хлороводорода и соляной кислоты в хлор методами простого и каталитического окисления, электролиза и химической конверсии.

Конкретный выбор направления утилизации HCl из продуктов газоочистки решается эколого-экономической оценкой отдельных вариантов.

6.2. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ ВОЗДУХА И ГАЗОВЫХ ПОТОКОВ

При осуществлении контроля за состоянием воздуха как на территории населенных пунктов, так и в рабочей зоне производственных помещений, используют качественный и количественный анализ газовых смесей. С помощью *качественного анализа* определяют в воздухе или газовых потоках отдельные компоненты, не устанавливая их содержания. При *количественном анализе* определяют состав газовой смеси (%) или содержание в ней определенного компонента (компонентов). На практике обычно не требуется полного анализа газовой смеси и определяют лишь некоторые, наиболее важные ее составляющие.

Качественный анализ газовых смесей производится с помощью органолептического или индикационного метода, или с использованием пористых поглотителей.

Органолептический метод основан на определении примесей, содержащихся в атмосфере или газовых выбросах, по цвету или запаху. К газам, обладающим специфическим цветом, относят фтор, хлор, диоксид азота и некоторые другие; специфическим запахом отличаются хлор, аммиак, диоксид серы, оксиды азота, сероводород, фтористые соединения, цианиды, некоторые углеводороды и другие органические соединения. Однако индикацию газов органолептическим методом нельзя считать достоверной, так как возможная ошибка зависит не только от субъективных особенностей человека, но и от того, что специфический цвет или запах могут маскироваться окраской и запахом других примесей.

Индикационный метод основан на изменении окраски индикаторной бумаги, пропитанной соответствующими реактивами, в присутствии того или иного компонента газовой смеси. Так, красная лакмусовая бумага синее в присутствии NH_3 и остается без изменения в присутствии кислых примесей (HCl , H_2S , SO_2 , CO_2 , NO , NO_2); красная и синяя лакмусовая бумага обесцвечиваются в присутствии хлора; бумага, пропитанная раствором ацетата свинца, чернеет в присутствии H_2S .

Индикация с помощью жидких или пористых поглотителей заключается в пропускании воздуха через жидкость, в которой растворен

соответствующий реагент, или сквозь пропитанный реагентом пористый материал (силикагель, пемза, цеолиты). О наличии в воздухе или отходящих газах определяемой примеси судят по изменению окраски раствора или реагента, пропитывающего пористый материал.

Отбор проб газа на анализ. Первым условием определения содержания в газовой смеси какого-либо компонента является правильный отбор пробы для анализа и ее обработка. При отборе пробы газа необходимо учитывать, в каком агрегатном состоянии находится определяемое вещество и те вещества, что ему сопутствуют, а также является ли проба типичной и характерной для общей массы анализируемого газа.

В зависимости от состояния, в котором находится определяемое вещество, выбирают метод его выделения. Для улавливания газа или пара включающую их газовую смесь обычно пропускают через поглотительные приборы, содержащие жидкость, способную поглотить определяемый газ.

Для поглощения аэрозолей, как правило, используют твердые поглотители — вату, лигнин.

Для отбора проб газа, содержащего токсичные примеси в небольшой концентрации, используют аспираторы, в которых определенный объем газа проходит через поглотительную среду, где он растворяется или связывается химически. Постепенно определяемые примеси накапливаются в поглотителе в количествах, достаточных для аналитического определения. Скорость аспирации через жидкие поглотительные среды не должна превышать 1,5—2 л/мин.

Водяной аспиратор состоит из двух сосудов, соединенных резиновой трубкой и находящихся на разной высоте. Верхний сосуд наполнен водой. Когда вода перетекает в нижний сосуд, в верхнем создается разрежение, вызывающее поток исследуемого газа через поглотительные приборы с жидким сорбентом.

Эффективность поглощения компонентов газовой смеси в значительной степени зависит от используемого поглотителя. Самой высокой поглощающей способностью обладают твердые сорбенты — активированный уголь, цеолиты, силикагель. Обычно для отбора проб газовых смесей используют силикагель марок МСШ, ШСК, АСМ, ШСМ с размером зерен 0,25—0,5 мм, который помещают в U-образные трубки с боковыми отводами.

В качестве жидких поглотителей применяют растворы кислот, солей и оснований и некоторых веществ сложного состава (неорганических и органических).

Анализ газов. Для анализа газов используют широкий ассортимент приборов, называемых *газоанализаторами*. Выбор метода газового анализа и соответственно газоанализатора определенного типа диктуется особенностями анализируемого компонента, которые отличают его от других компонентов смеси. В практике заводских лабораторий и науч-

но-исследовательских организаций используют газоанализаторы механические, тепловые, магнитные, электрические, оптические, хроматографические, масс-спектральные.

Действие механических газоанализаторов основано на измерении молекулярно-механических параметров анализируемой газовой смеси и их изменении при химическом или физико-химическом извлечении из смеси определяемого компонента. В зависимости от измеряемой характеристики различают газоанализаторы:

- 1) вискозиметрические;
- 2) денсиметрические (плотномерные);
- 3) акустические;
- 4) диффузионные;

5) объемно-манометрические. Последние получили наибольшее распространение.

Анализ газовой смеси с применением *объемно-манометрических (ОМ) газоанализаторов* основан на изменении объема газовой пробы в результате извлечения из нее определяемого компонента или суммы нескольких компонентов. Это извлечение осуществляется при постоянных температуре и давлении с помощью химической реакции, селективной по отношению к определяемому компоненту, или путем физического воздействия на пробу, дающего тот же результат. Уменьшение объемной доли газовой смеси в процентах к первоначальному соответствует содержанию извлеченного компонента. ОМ-Газоанализаторы используют для периодических наблюдений за содержанием в атмосфере и газовых выбросах CO_2 , SO_2 , NH_3 , O_2 , H_2 , гремучей смеси ($2\text{H}_2 + \text{O}_2$) и некоторых других газов. Стационарные ОМ-газоанализаторы имеют пределы измерений от 10^{-3} до 10^{-7} %.

К недостаткам ОМ-газоанализаторов следует отнести длительность и сравнительно невысокую точность определений.

Действие *тепловых газоанализаторов* основано на изменении тепловых свойств определяемого компонента при изменении его концентрации. Тепловые газоанализаторы подразделяют на термохимические (ТХ) и газоанализаторы теплопроводности (ТП).

Принцип действия ТХ-газоанализаторов основан на определении теплового эффекта химической реакции, величина которого пропорциональна содержанию контролируемого компонента. Этот метод применим для определения всех газов, легко вступающих в реакции, протекающие количественно и с большим тепловым эффектом (H_2 , CO , H_2S , CO_2 , SO_2 , углеводороды и т. п.). ТХ-Анализаторы можно использовать для анализа газовых смесей в широком диапазоне (1—100 % по объему), погрешность измерений лежит в пределах от ± 2 до ± 10 %.

Действие ТП-анализаторов основано на изменении теплопроводности газов и паров с изменением их концентрации. Теплопроводность

измеряют по теплоотдаче платиновой нити, помещенной в контролируемую газовую смесь и нагреваемой от источника тока. О содержании определяемого компонента газовой смеси судят по изменению электрического сопротивления нити.

ТП-Анализаторы различных марок (ТП-1120, ТП-1116, ТКГ-4, ТКГ-5, ГАХ-239 и др.) используют для определения H_2 , O_2 , NH_3 , CO_2 , Cl_2 , SO_2 и других компонентов в сложных газовых смесях, в том числе содержащих H_2 и O_2 во взрывоопасном соотношении и в воздухе. Пределы измерения с помощью ТП-газоанализатора колеблются от 0 до 80 %, погрешность определения — от $\pm 2,5$ до ± 5 %.

Анализ газовых смесей на *магнитных газоанализаторах* основан на различиях парамагнитных свойствах газов. На практике анализаторы этого типа используются для определения O_2 , обладающего достаточно высоким парамагнетизмом в воздухе, в смеси непредельных углеводородов, в промышленных газах цементных печей и топочных газах. Точность определения составляет 2—5 %.

Для анализа газовых смесей применяют *электрические газоанализаторы*, действие которых основано на изменении какого-либо электрического свойства газа или жидкости, с которой газ прореагировал. В качестве показателей, характеризующих содержание измеряемого компонента, используют различный уровень ионизации отдельных газов под действием одного и того же ионизатора (ионизационные газоанализаторы), или изменение вольт-амперной характеристики элемента в зависимости от концентрации определяемого газа (электрохимические газоанализаторы), или изменение удельной электрической проводимости раствора смеси электролитов от концентрации соединений, образующихся при взаимодействии определяемого газового компонента с находящимся в избытке раствором определенного электролита (электрокондуктометрические газоанализаторы).

Ионизационные газоанализаторы применяют для определения в воздухе следов углеводородов.

Электрохимические газоанализаторы нашли широкое применение для определения в газовых смесях кислорода, следов водяных паров и микроколичеств сернистых и сероорганических соединений.

Электрокондуктометрические газоанализаторы используют для определения SO_2 , CO_2 , H_2S , CS_2 , Cl_2 , CCl_4 , PH_3 , AsH_3 , HCN , NH_3 , H_2O , органических газов и паров, содержащих серу, и многих других газов. Особенно часто их применяют для контроля H_2S в воздухе, причем порог чувствительности определения достигает $2 \cdot 10^{-6}$.

Большую группу газоанализаторов составляют приборы, в которых используется зависимость изменения оптических свойств газовой смеси (показатель преломления, оптическая плотность, спектральное поглощение или излучение и т. п.) от содержания определяемого компонента. Наибольшее распространение среди оптических газоанализаторов получили *интерферометрические приборы*, действие которых

основано на явлении смещения интерференционных полос вследствие изменения оптической плотности газовой среды на пути одного из двух когерентных лучей. С помощью этих приборов возможен анализ только бинарных смесей, компоненты которых существенно различаются по показателям преломления; их используют главным образом для определения CH_4 и CO_2 в рудничном и атмосферном воздухе. Пределы измерения отечественных интерференционных газоанализаторов составляют 0–6 %, погрешность определения — от ± 4 до ± 6 %.

В современной промышленности для анализа отходящих газов нашли применение газоанализаторы, принцип работы которых основывается на поглощении лучистой энергии. К ним относятся *инфракрасные (ИК) анализаторы*, реагирующие на характер спектров поглощения инфракрасного излучения отдельными газами. Мерой концентрации определяемого компонента служит степень поглощения потока ИК-излучения. ИК-Анализаторы используют для определения CO , CO_2 , CH_4 , C_2H_2 и других газообразных соединений углерода в сложных газовых смесях, в том числе в доменных колошниковых газах, в отходящих газах синтеза аммиака. Пределы измерения отдельных приборов колеблются от 0 до 1 или от 0 до 100 %, средняя погрешность измерений лежит в пределах от $\pm 2,5$ до ± 10 %.

Используются также приборы, в которых концентрацию компонентов определяют по поглощению колебаний в ближней ультрафиолетовой (от 200 до 400 нм) и видимой (400–700 нм) областях. *УФ-Газоанализаторы* применяют для определения паров ртути в воздухе, хлора — в хлоровоздушной смеси и некоторых других газообразных соединений. В зависимости от порядка величины измеряемой концентрации и определяемых веществ используют приборы с различными шкалами: в мг/л или в мг/м³. Пределы измерения отечественных УФ-газоанализаторов изменяются от 0– $1 \cdot 10^{-4}$ мг/л до 0,002–0,06 мг/м³, а погрешность определения колеблется от ± 5 до ± 10 %.

Работа *фотометрических и фотокolorиметрических газоанализаторов* основывается на образовании специфически окрашенных продуктов при реакции определяемых газообразных компонентов с реагентами, а интенсивность окраски продуктов служит мерой концентрации реагирующих компонентов.

Фотокolorиметрические газоанализаторы используют для определения $\text{NO} + \text{NO}_2$, Cl_2 , CS_2 , SO_2 , H_2S , NH_3 и других газов в воздухе и технологических газовых смесях. Пределы измерения изменяются от 0–0,005 до 0–0,001 мг/л, погрешность определения составляет ± 10 %.

Фотометрический газоанализатор УГ-2 позволяет определять в газовых смесях до 16 различных токсичных компонентов, в том числе H_2S , Cl_2 , NH_3 , NO_2 , SO_3 , CO_2 , пары бензина, бензола, керосина и т. п.

Принцип действия *хроматографических газоанализаторов* основан на различной способности отдельных газовых компонентов сорбироваться твердыми или жидкими сорбентами. Пробу анализируемой

газовой смеси вводят в непрерывно протекающий через сорбент поток газа-носителя, инертного по отношению и к определяемому газу, и к сорбенту. Вследствие многократных актов сорбции и десорбции каждый компонент пробы перемещается вдоль слоя сорбента с характерной для него скоростью и удаляется из слоя сорбента в определенной последовательности. Последовательность выхода компонентов смеси из хроматографической колонки позволяет их качественно идентифицировать, а поставленный на выходе детектор — определить их количество.

6.3. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СОСТОЯНИЯ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА ПОЧВЫ

Природное органическое вещество (ОВ) почвы играет исключительно важную роль в почвенном плодородии, а также в дезактивации и миграционной подвижности загрязняющих веществ (рис. 21). Кроме того, в почву поступают разнообразные техногенные ОВ. Они и продукты их трансформации и разложения могут накапливаться в почвах и поступать в поверхностные и грунтовые воды. Химическое загрязнение почв влияет на содержание и состав гумуса, на свойства гумусовых веществ, что при неблагоприятных условиях может приводить к снижению уровня плодородия почвы, к нарушениям экологического равновесия в биогеоценозах и формированию техногенных «пустынь».

Для контроля и прогнозирования гумусного состояния почв техногенных и сельскохозяйственных ландшафтов определяют содержание и запасы гумуса в почве, его профильное распределение,

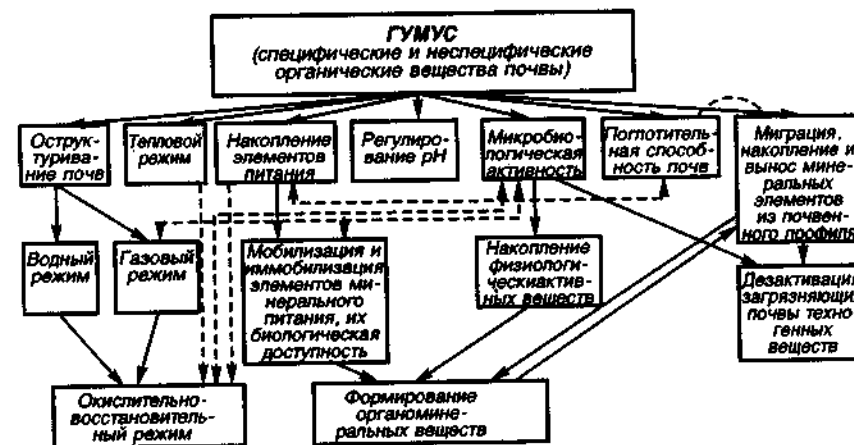


Рис. 21. Роль гумуса в генезисе, продуктивности и протекторных свойствах почвы

обогатенность азотом, степень гумификации, тип гумуса, его групповой и фракционный состав. Динамика этих показателей во времени характеризует интенсивность и направленность процессов изменения гумусного состояния почв. При необходимости определяют содержание органических токсикантов природного и техногенного происхождения как в почвах, так и в поверхностных и грунтовых водах, содержание и состав элементоорганических комплексов.

Наиболее общая характеристика почв может быть получена на основе системы показателей их гумусного состояния (Д.С. Орлов, Л.А. Гришина, 1978). Эти показатели позволяют понять направленность и темпы гумификации, оценить обеспеченность почв гумусом и азотом, а также качество гумуса, т. е. дать оценку почвенного плодородия. Для всех показателей приведены градации величин, позволяющие оценить степень выраженности каждого из признаков.

Приведенные в табл. 74 пределы величин удобны при сопоставлении широкого ряда зональных почв или почв целинной и сильно деградированной в результате загрязнения. Для почв, близких по свойствам, нужна более дробная градация.

Таблица 74. Показатели гумусного состояния почв (по Д.С. Орлову, 1985)

Признак	Уровень и характер признака	Пределы величины
Мощность подстилки, (для лесных почв), см	Очень мощная	> 10
	Мощная	5—10
	Средней мощности	2—5
	Маломощная	2
Отношение запасов органического вещества в подстилке и в минеральном профиле	Эктоморфное распределение	> 1
	Мезоморфное распределение	~1
	Эндоморфное распределение	< 1
Содержание гумуса в минеральном профиле почвы, %	Очень высокое	> 10
	Высокое	6—10
	Среднее	4—6
	Низкое	2—4
	Очень низкое	< 2
Запасы гумуса (т/га) в слое 0—20 см / 0—100 см	Очень высокие	200/600
	Высокие	150—200/200—400
	Средние	100—150/400—600
	Низкие	50—100/100—200
	Очень низкие	< 50/< 100

Признак	Уровень и характер признака	Пределы величины
Профильное распределение гумуса в метровой минеральной толще	Резко убывающее	—
	Постоянно убывающее	—
	Равномерное	—
	Нарастающее	—
	Бимодальное	—
Обогатенность гумуса азотом	Очень высокая	< 5
	Высокая	5—8
	Средняя	8—11
	Низкая	11—14
	Очень низкая	> 14
Степень гумификации органического вещества	Очень высокая	> 40
	Высокая	40—30
	Средняя	30—20
	Слабая	20—10
	Очень слабая	< 10
$\frac{C_{гк}}{C_{общ}} \cdot 100 \%$ Тип гумуса, $C_{гк} : C_{фк}$	Гуматный	2
	Фульватно-гуматный	2—1
	Гуматно-фульватный	1—0,5
	Фульватный	< 0,5
Содержание «свободных» гуминовых кислот, % к сумме гуминовых кислот	Очень высокое	> 80
	Высокое	60—80
	Среднее	40—60
	Низкое	20—40
	Очень низкое	< 20
Содержание гуминовых кислот, связанных с Ca^{2+} , % к сумме гуминовых кислот	Очень высокое	> 80
	Высокое	60—80
	Среднее	40—60
	Низкое	20—10
	Очень низкое	< 20
Оптическая плотность гуминовых кислот, $E_{0,001\% гк}^{465\text{ нм}, 1\text{ см}}$	Очень высокая	> 0,15
	Средняя	0,06—0,08
	Низкая	0,04—0,06
	Очень низкая	< 0,04

При характеристике типов гумуса используют гуматно-фульватное отношение ($C_{гк} : C_{фк}$). Границей раздела типов гумуса в обсуждаемой схеме условно принято отношение $C_{гк} : C_{фк} = 1$. Если это отношение > 1, оно характеризует гуматный тип, подразделяемый на собственно гуматный ($C_{гк} : C_{фк} > 2$) и фульватно-гуматный ($1 < C_{гк} : C_{фк} < 2$); для гуматно-фульватного типа это отношение равно 0,5—1,0, для фульватного — 0,5.

Для прогнозирования возможного изменения гумусного состояния загрязненных почв можно воспользоваться *кинетической теорией гумификации* (Д.С. Орлов, 1977), согласно которой понятие «глубина гумификации H » отражает кинетику процесса согласно соотношению:

$$H' = f(Q; I; t),$$

где Q — количество гумифицированных органических остатков; I — интенсивность процесса гумификации и t — его продолжительность.

Величина $C_{гк} : C_{фк}$ в первом приближении характеризует *глубину гумификации H'* , тогда

$$H' \approx C_{гк} : C_{фк} \approx f(Q; I; t).$$

Приведенное соотношение позволяет глубже понять различия гумусных состояний любых сравниваемых почв. Общий принцип такого сравнения заключается в следующем: все факторы и условия, способствующие усилению биологической активности и увеличивающие период активной деятельности почвенной биоты, способствуют формированию более гуматного типа гумуса. Все условия, ограничивающие и ослабляющие деятельность микрофлоры, в том числе поступление загрязняющих веществ, могут вызывать снижение глубины гумификации.

При характеристике гумусных горизонтов автоморфных почв континентальной фации (элементарная морфологическая единица географического ландшафта) умеренного климата (как целинных, так и пахотных) удобно использовать понятие — *период биологической активности* (ПБА). Это период, в течение которого создаются благоприятные условия для нормальной вегетации растений, активной микробиологической деятельности. Продолжительность ПБА находят как время, в течение которого температура воздуха устойчиво превышает $+10^{\circ}\text{C}$, а запас продуктивной влаги составляет не менее 1–2 %.

Для более детальной характеристики органического вещества почв и выявления его изменений на ранних стадиях загрязнения приходится использовать большой набор методов.

Существенное значение как для понимания процесса гумификации, так и для решения прикладных природоохранных экологических задач имеют методы, использующие радиоактивную метку. Для общих оценок пригоден метод *тотального мечення фитомассы радиоуглеродом*. Он предусматривает выращивание растений в атмосфере $^{14}\text{CO}_2$, при этом ^{14}C включается в процессы метаболизма и тотально метит углевод фитомассы, которую затем используют в модельных опытах. Метод тотального мечення позволяет выявить генетические связи между различными группами гумуса, миграционные характеристики гумусовых веществ и химических загрязняющих веществ в почвенном профиле.

В другом варианте метода в почву вносят меченые ^{14}C индивидуальные неспецифические органические соединения, в том числе загрязняющие вещества, а затем изучают распределение меченого вещества в системе порода — вода — почва — растения.

Одним из наиболее важных и наименее изученных вопросов является выявление роли гумусовых веществ в трансформации, миграционной подвижности и биологической доступности химических элементов. Модельные опыты с применением неорганических соединений, меченных радиоизотопами P, Fe, Zn, I, Hg, дают возможность изучить динамику распределения меченого вещества между фракциями и группами гумусовых веществ, поступление радионуклидов в растения, миграцию их в ландшафтах, дать прогноз поведения химических загрязняющих веществ.

Методом радиометки было показано, что многие химические элементы способны образовывать прочные комплексы с низкомолекулярными фракциями гумуса, причем такие элементы, как P, Fe, Hg, Zn, I поступают в растения через корни не только в ионной форме, но и в составе молекул органоминеральных соединений. Установлено также, что миграционная способность элементов в составе таких комплексов во много раз выше, чем в ионной форме.

Выяснение роли индивидуальных гумусовых соединений в перечисленных выше процессах основано на методах фракционирования и количественного определения.

Возможности применения методов контроля состояния органического вещества при оценке химического загрязнения очень широки.

6.3.1. Пробоподготовка

Методы этой группы включают выделение, очистку и предварительное разделение органических веществ на составляющие компоненты.

Центрифугирование — один из распространенных методов разделения смесей, состоящих из компонентов с разной плотностью, массой и размерами частиц; оно эффективнее фильтрования и отстаивания — методов менее чистых и значительно более длительных. Центрифугирование позволяет разделять вещества, забивающие поры фильтра или портящиеся от соприкосновения с ним.

Электрофорез — метод разделения смесей, основанный на разной подвижности компонентов в электрическом поле. Он обладает высокой разрешающей способностью и применяется как в аналитических, так и в препаративных целях.

Высаливание — общедоступный метод для препаративного фракционирования гуминовых кислот. Ход фракционирования следующий: к раствору гумата натрия с pH 6 добавляют концентрированный раствор

NaCl до 0,4 М/л. Образующуюся взвесь отделяют центрифугированием (1-я фракция) и к раствору снова добавляют NaCl, доводя концентрацию до 0,55 М/л и получая новую порцию осадка (2-я фракция); эту операцию повторяют, последовательно увеличивая концентрацию NaCl до 0,7; 0,85; 1,0; и, наконец, — 2,0 М/л. Последнюю фракцию осаждают, подкисляя раствор до pH 1—2.

Первые две фракции содержат силикаты и органоминеральные соединения. Последующие фракции сравнительно гомогенны. Этим методом можно фракционировать различные объемы растворов и получать достаточно большие по массе препараты гуминовых кислот. Приведенные интервалы концентрации NaCl варьируют в зависимости от типа почв.

6.3.2. Методы анализа

Эта группа методов охватывает способы изучения содержания, состава, свойств и строения органического вещества почв.

Спектроскопические методы получили быстрое развитие после оригинальных исследований М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой, выяснивших четкую связь между оптическими свойствами гуминовых кислот и условиями их образования, что позволило разработать эффективные показатели при решении экологических задач. Природа поглощения света гуминовыми кислотами и оценка получаемых результатов даны в серии работ Д.С. Орлова.

Спектры поглощения гумусовых веществ в ультрафиолетовой и видимой частях спектра применяют:

- 1) для сравнительной характеристики гумусовых веществ различного происхождения;
- 2) как метод изучения свойств и строения гуминовых кислот и фульвокислот при различных антропогенных нагрузках;
- 3) для быстрого количественного определения содержания гумусовых кислот в почвах;
- 4) для количественного определения некоторых компонентов, обнаруживаемых в щелочных и спиртобензольных экстрактах (пигмент Pg*, хлорофилл, некоторые химические загрязняющие вещества);
- 5) для контроля за растворимостью гуминовых кислот и фульвокислот, условиями их осаждения, образования соединений с катионами металлов.

Инфракрасные спектры гумусовых веществ существенно отличаются от спектров в видимой и ультрафиолетовой областях. Для ИК-Спектров гумусовых веществ характерен большой набор полос поглощения, обусловленных присутствием в молекулах изучаемых

* Pg — почвенный пигмент, продуцируемый грибом *Cenococcum graniforme*.

веществ ряда атомных группировок. Хорошо идентифицируются полосы, обусловленные группами CH , CH_2 , CH_3 , OH , COOH , $\text{C}=\text{C}$, NH_2 , $\text{C}=\text{N}$. ИК-Спектроскопия применяется и для количественной характеристики вещества путем измерения пропускания, поглощения, оптической плотности.

ЭПР-Спектрометрия применяется для исследования металлосодержащих комплексных соединений, свободных радикалов, которые были найдены в гуминовых кислотах и позволили получить новые данные о структуре гумусовых веществ.

ЯМР-Спектрометрия используется для исследования строения органических молекул, характера сопряжения отдельных фрагментов, распределения OH -группы на поверхности твердых фаз (в частности, гуминовых кислот), распределения углерода по важнейшим функциональным группам и соединениям (алканы, углеводы, метоксил, карбоксил).

Масс-спектрометрия незаменима при анализе сложных веществ и количественных определений следовых количеств загрязняющих веществ (10^{-6} — 10^{-9} г), например различных углеводородов, включая полициклические ароматические углеводороды, при идентификации структурных составляющих, особенно в сочетании с газожидкостной хроматографией.

Так как гумусовые кислоты представляют собой высокомолекулярные соединения, то непосредственное исследование их с помощью обычного масс-спектрометрического метода практически невозможно. Применение метода пиролитической масс-спектрометрии позволило качественно оценить влияние многих факторов гумификации на дегидратацию, декарбоксилирование, на различные кислородсодержащие фрагменты.

Электрохимические методы анализа. Для анализа органического вещества почв используют *полярографию*. При использовании этого метода не происходит физического разделения смеси на отдельные компоненты. В качестве катода чаще всего применяют ртутный каплюющий электрод, поверхность которого непрерывно обновляется, что позволяет получать полярограммы и проводить анализ с высокой воспроизводимостью результатов.

Прямое определение возможно лишь при наличии веществ, способных восстанавливаться на катоде. Это ионы металлов, органические соединения, содержащие галогены, нитро-, нитрозогруппы, карбонильные соединения, пероксиды, эпоксиды, дисульфиды. Возможности полярографического метода ограничены, однако при определении полярографических активных соединений достигается высокая селективность определения без предварительного разделения сложных смесей на отдельные компоненты.

Хроматографические методы позволяют непосредственно или после предварительной химической деструкции и трансформации определить

качественный состав и количественное содержание многих специфических и неспецифических составляющих почвенного гумуса, идентифицировать органические химические загрязняющие вещества.

При анализе гумусовых веществ существенные результаты получены с помощью *гель-хроматографии*. Метод является весьма информативным при изучении состава гумусовых кислот, их изменения под влиянием разных доз удобрений, варьирования окислительно-восстановительного режима, различных антропогенных нагрузок. Изменение условий гумификации отражается на количественном соотношении фракций и характере молекулярно-массового распределения. Особый интерес представляет использование метода *гель-хроматографии* для идентификации и разделения соединений гумусовых веществ с катионами металлов, что позволяет различать свободные ионы металлов, их гидроксокомплексы и комплексные соединения металлов с гумусовыми веществами.

Метод газовой хроматографии обладает высокой чувствительностью и разделительной способностью и позволяет количественно анализировать многокомпонентные смеси. Расшифровка результатов хроматографического анализа достаточно проста, а современный газовый хроматограф представляет собой автоматический прибор, требующий от обслуживающего персонала осуществления лишь небольшого числа операций.

В основу метода газовой хроматографии положен следующий принцип: анализ смеси веществ в результате распределения компонентов между несмешивающимися фазами, одна из которых подвижная — инертный газ (азот, гелий), другая — неподвижная (высококипящая жидкость или твердая фаза). Этот метод имеет два варианта: газоадсорбционная и газожидкостная хроматография. Разделение компонентов смеси происходит в хроматографической колонке. Хроматографические колонки набивного типа (длина 1—3 м, диаметр около 4 мм) делают из стекла, стали, а капиллярного типа (длиной до 50 м) — из стекла либо кварца.

Хроматомасс-спектрометрия (ХМС) по сути является газовой хроматографией с масс-спектрометром в качестве детектора. Данный метод позволяет расшифровывать состав сложных смесей, содержащих множество неидентифицированных компонентов и определять их в одной пробе.

Методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) идентифицировано до 22 моно-, дикарбоновых и ароматических поликарбоновых кислот в продуктах окисления гуминовых кислот и фульвокислот. Метилирование ГК и ФК позволило подойти также к анализу фенольных структур; общий выход поликарбоновых кислот при этом достигает 20 %. При анализе почв методом ГЖХ можно получить оперативную информацию о содержании различных ХЗВ, например пестицидов, фенолов, углеводов нефти.

Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ). Метод позволяет разделить высококипящие жидкости и(или) твердые вещества, которые затруднительно либо нецелесообразно определять методом газожидкостной хроматографии, например полициклические ароматические углеводороды, аминокислоты, пестициды, лекарственные препараты, углеводы. Хроматограф состоит:

- из колонки из нержавеющей стали, толстостенного стекла, тантала или меди;
- пористого носителя (силикагель, хромосорб, биосил);
- детектора (рефрактометрический, флуориметрический, УФ-детектор);
- подвижной фазы (аустонитрил, метанол).

Тонкослойная хроматография (ТСХ). Разделение происходит на специальных пластинах для тонкослойной хроматографии. Неподвижная фаза в ТСХ: силикагель, оксид алюминия, ионообменные смолы с добавками крахмала и гипса.

Анализируемую смесь наносят на стартовую линию микрошприцем или микропипеткой. Пластинку или бумагу с нанесенной пробой помещают в закрытую камеру, содержащую растворитель, который перемещается по слою сорбента (или по бумаге) под действием капиллярных сил. Компоненты смеси перемещаются вместе с растворителем с различной скоростью. По окончании разделения пластинку или бумагу вынимают из камеры, испаряют растворитель, обрабатывают струей теплого воздуха. Определяемые вещества проявляются на хроматограмме в виде пятен при обработке специальными реактивами (нингидрин) или методом флуоресценции. Содержание анализируемого компонента пропорционально площади пятна.

Ионная хроматография. В основе метода лежит элюентное ионообменное разделение ионов на первой (разделяющей) колонке с последующим подавлением фонового сигнала элюента на второй (подавляющей) ионообменной колонке. Ионообменные колонки заполняют неподвижными фазами, содержащими ионогенные группы, способные к реакции обмена и обладающие высокой проникающей способностью. При анализе катионов колонку для разделения заполняют сульфированными катионитами низкой емкости, а подавляющую колонку — анионитом высокой емкости. В качестве элюентов используют растворы HCl и HNO_3 , гидрохлорид пиридина. В качестве подвижной фазы — растворы карбоната и гидрокарбоната натрия.

В последние годы активно развивается *ионная хроматография без подавления фонового сигнала элемента* и с различными способами детектирования: фотометрический, атомно-абсорбционный, ионометрический (ионселективные электроды). К достоинствам метода относятся низкий предел определения (10^{-6} мг/мл), высокая селективность, возможность одновременного определения неорганических и органи-

ческих ионов, экспрессность, широкий диапазон определяемых концентраций.

Термические методы используют для изучения структурных особенностей гуминовых веществ, их изменений под влиянием антропогенных факторов, продуктов взаимодействия гуминовых веществ и химических загрязняющих веществ. Применение термического анализа позволяет оценить термическую стабильность гуминовых кислот, определить отношение стабильных и малостабильных фрагментов. Термический анализ также позволяет оценить энергии активации отдельных реакций при термической деструкции органического вещества почвы.

Электронномикроскопическое исследование гуминовых кислот и продуктов их взаимодействия с тяжелыми металлами применяют для оценки формы и размеров молекул, однако при подготовке препаратов к анализу в результате высушивания проб образуются, как правило, надмолекулярные структуры — ассоциаты округлой формы, что существенно ограничивает возможности метода.

Необходимо отметить, что использование всех вышеперечисленных методов при исследовании органических веществ почв, продуктов их взаимодействия с химическими загрязняющими веществами в почвах требует тщательной стандартизации условий эксперимента с предварительным установлением оптимальных параметров работы прибора и перевода органических веществ в стандартное состояние. Только в этом случае можно получить надежные и воспроизводимые результаты. Стандартизации требуют не только методы анализа и извлечения органических веществ из почв, но и способы отбора образцов, общие методологические подходы при решении задач изучения почвенного гумуса при антропогенных нагрузках.

6.4. МЕТОДЫ ОЦЕНКИ УРОВНЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ МЕТАЛЛАМИ

Уровень содержания металлов в загрязненных почвах может изменяться в весьма широких пределах, поэтому аналитические методы должны обеспечивать определение как следовых, так и высоких содержания металлов.

Для решения вопросов рекультивации загрязненных почв и составления долгосрочных программ регулирования почвенного плодородия необходимо детальное изучение химизма процессов, происходящих в почве между металлами и органическими веществами как на поверхности, так и во всей толще почвенного профиля. Поэтому важно знать распределение металлов не только в почве в целом, но и в отдельных почвенных компонентах (микроагрегатах, минеральных компонентах, а также в природных и грунтовых водах).

В настоящее время применяются следующие методы определения

металлов: атомная абсорбция, эмиссионный метод, полярографический метод, рентгенфлуоресцентный метод, активационный анализ.

Атомно-абсорбционная спектрометрия. При определении тяжелых металлов в почвах и почвенных компонентах применяется атомно-абсорбционный анализ почв и различных вытяжек (например, экстрагирование Zn, Cu, Pb, Cd в 1 М HNO₃, которая извлекает из образцов загрязненных почв 70—90 % от валового содержания тяжелых металлов). Метод обладает целым рядом достоинств: хорошая чувствительность, избирательность, достаточно хорошая воспроизводимость результатов, простота выполнения анализов. Он позволяет определить до 70 элементов, обеспечивает предел обнаружения многих элементов на уровне 0,1—0,01 мкг/мл, что во многих случаях дает возможность анализировать почвы и растения без предварительного концентрирования элементов.

Метод пламенной фотометрии применяется в основном для определения щелочных и щелочно-земельных элементов, из тяжелых металлов чаще всего этим методом определяют рубидий, цезий, стронций. Недостатками пламенно-фотометрического метода являются большая зависимость показаний прибора от температуры пламени, существенное наложение соседних линий спектра, которое составляет около 2,5 %, что особенно сказывается, когда концентрация «мешающих» элементов в растворе в несколько раз превосходит концентрацию определяемого элемента.

До недавнего времени для определения тяжелых металлов широко применялся **эмиссионный спектральный метод**. Однако он не позволяет определить большой набор элементов (свинец, кадмий и др.).

Возможности эмиссионного метода определения металлов значительно расширились благодаря применению плазмотронов, в которых температура плазмы достигает 1000° К. При такой температуре можно получить эмиссию атомов таких элементов, как титан, хром, медь, кобальт, никель, молибден и т. д. Современные плазмотроны позволяют определить до 50 и более элементов с пределом обнаружения от 1 до 100 нг/мл.

Полярографический метод, в основе которого лежит зависимость между потенциалом поляризуемости рабочего электрода и силой тока, протекающего через раствор, пропорциональной концентрации определяемого вещества. Полярография позволяет анализировать ионы металлов, многие анионы, неорганические и органические вещества, способные к электрохимическому окислению или восстановлению. Полярография дает возможность определить несколько металлов, содержащихся в растворе, без предварительного разделения, осуществить большое количество повторных определений из одной и той же пробы.

Рентгенфлуоресцентный метод. Преимущество этого метода анализа

перед атомной абсорбцией, пламенной фотометрией, полярографией в том, что он не требует растворения пробы перед анализом и дает возможность анализировать один и тот же образец необходимое количество раз. Недостатком этого метода является его невысокая чувствительность и небольшой набор определяемых элементов.

Активационный анализ используют для определения очень малых количеств металлов в средах органической и неорганической природы. Для количественного определения металлов активационным методом используют аппаратуру, состоящую из высокоэффективных детекторов, многоканальных анализаторов и регистрирующих ЭВМ. Процесс идентификации радионуклидов, измерения интенсивности их излучения и расчета по этим данным концентрации в современных приборах полностью автоматизирован.

Для определения тяжелых металлов активно используют **нейтронно-активационный анализ**, оборудованный портативными генераторами нейтронов, автоматизированным процессом облучения, специальными контейнерами для транспортировки облученных образцов, системами измерения уровней излучения и обработки полученных данных на компьютере.

В последние годы все более широко для анализа металлов в природных объектах и почвах применяют прямые атомно-абсорбционные методы с лазерным атомизатором, комплекс ядерно-физических методов, в том числе ядерно-магнитно-релаксационный анализ, лазерно-люминесцентные методы определения микроколичеств металлов, эмиссионный анализ с индуктивно связанной плазмой, ионообменную хроматографию. Наряду с инструментальными широко используются традиционные химические методы анализа.

6.5. МЕТОДЫ АНАЛИЗА ПРИРОДНЫХ ВОД

Методы анализа, разработанные для поверхностных пресных и соленых вод, применимы, несомненно, и для анализа других водных объектов, в том числе грунтовых и лизиметрических вод, почвенных растворов и вытяжек.

В работах, посвященных изучению растворимого органического вещества (РОВ) в составе природных вод приводятся некоторые схемы разделения РОВ по молекулярным массам, по кислотно-основным свойствам, электрохимическим особенностям.

Поскольку многие природные воды содержат малые количества растворимого органического вещества, перед определением их необходимо концентрировать. Для концентрирования природных вод используют следующие методы:

- 1) вымораживание водных растворов с выделением льда, не содержащего органических веществ;
- 2) вакуумное выпаривание при температурах, исключаяющих денатурацию РОВ;
- 3) лиофильная сушка растворов;
- 4) адсорбционные методы.

Для дальнейшего исследования РОВ в составе природных вод используют методы фракционирования на ионитах и сефадексах, причем наиболее эффективным приемом является сочетание сорбции на целлюлозных ионитах и фракционирования на сефадексах. Ионообменные целлюлозы — волокнистые гидрофильные сорбенты, хорошо набухающие в воде. Ионообменные целлюлозы неустойчивы в растворах щелочей и окислителей, и вследствие деструкции ионитов в растворе могут появляться примесные компоненты (например, полисахариды). Поэтому хроматографирование проводят при постоянных значениях pH.

Ионообменные целлюлозы хорошо проницаемы даже для очень крупных молекул и активно их поглощают. Поглощение гумусовых веществ протекает по механизму молекулярной сорбции. Емкость ионита тем выше, чем ближе строение его матрицы к строению сорбируемого вещества. С ростом степени набухания увеличивается способность ионита поглощать более крупные молекулы. При фильтрации растворов через катионит в Н-форме может происходить осаждение гуминовых кислот в массе катионита вследствие подкисления ионами водорода, вытесняемых катионами минеральных солей.

При pH, характерном для природных вод, катионит сорбирует большинство аминокислот (глицин, аланин, аргинин, гистидин и др.), а анионит поглощает избирательно только кислые аминокислоты, такие, как глутамин и аспарагин. Чисто ионообменный процесс в этих условиях не реализуется, и взаимодействие с ионитами протекает по функциональным группам сорбента за счет образования водородных связей. Можно предположить, что сходная картина наблюдается и при сорбции органических веществ других классов, например, гуминовых кислот и фульвокислот, полифенолов, карбоновых кислот, белков и др.

Дальнейшее разделение веществ каждой из этих групп на фракции с различной молекулярной массой можно осуществить, используя хроматографические методы.

Исследования показывают, что значительная часть идентифицированных металлорганических комплексов в составе природных вод представлена низко- и высокомолекулярными лигандами фульвокислот, количество лигандов средне- и высокомолекулярных гуминовых кислот значительно, в 2—6 раз меньше (Г.М. Варшал и др., 1986).

6.6. МЕТОДЫ КОНТРОЛЯ СОСТАВА СТОЧНЫХ ВОД

В ходе хозяйственно-питьевого и промышленного водоснабжения нормируются цвет, запах, прозрачность, кислотность, щелочность, сухой остаток, pH, содержание азота, окисляемость, биохимическая потребность в кислороде (БПК), содержание растворенного кислорода, хлоридов, свободного хлора, фосфатов, фторидов и жесткость. Все эти параметры контролируются и в технологических, и в сточных водах. Однако в них нередко приходится определять и специфические компоненты, характерные для конкретных проб и связанные с особенностями производства (например, содержание тяжелых металлов, цианидов, фенолов).

Для анализа вод применяют химические, физико-химические и бактериологические методы, а определение их органолептических свойств основывается на использовании органов чувств исследователя.

Цвет. Качественную оценку цветности воды производят, сравнивая ее с дистиллированной водой. Для этого в стаканы из бесцветного стекла наливают исследуемую и дистиллированную воду и рассматривают их на фоне белой бумаги при дневном освещении сбоку и сверху. При наличии окраски указывают цвет воды (слабо-желтый, бурый); при отсутствии ее воду называют бесцветной.

Количественно цветность воды определяют методом колориметрии, сравнивая ее со шкалой эталонов, имитирующих эту цветность — платино-кобальтовой и кобальто-дихроматной.

Запах. При оценке запаха сначала дают его качественную характеристику (болотный, землистый, гнилостный, рыбный, ароматический); затем оценивают запах воды по пятибалльной системе. Для этого воду наливают в колбу с притертой пробкой до 2/3 объема и сильно встряхивают в закрытом состоянии, затем открывают колбу и сразу же отмечают интенсивность запаха. Наличие запаха в очищенных водах свидетельствует о недостаточной степени очистки или неполном удалении использованных при очистке реагентов (например, хлора).

Прозрачность. Прозрачность воды определяют по предельной высоте столба воды, через который просматривается рисунок: черный крест с толщиной линий 1 мм и четыре черных кружочка диаметром 1 мм на белом фоне. Определение выполняют в цилиндре высотой 350 см, на дне которого лежит фарфоровая пластинка с рисунком (питьевая вода должна иметь прозрачность по кресту не менее 300 см).

Используется и определение прозрачности по шрифту, основанное на нахождении максимальной высоты столба, сквозь который можно прочитать стандартный шрифт, подложенный под цилиндр с водой. Прозрачность воды характеризует количество загрязняющих веществ, присутствующих в воде во взвешенном и коллоидном состоянии.

Мутность. Наличие в воде мути объясняется недостаточной степенью удаления грубодисперсных неорганических и органических

примесей. Мутность можно определить гравиметрическим методом, отделив взвеси фильтрованием через плотный фильтр.

Сухой остаток. Сухой остаток характеризует количество нелетучих веществ, содержащихся в сточных водах. Его выделяют выпариванием взятого объема анализируемой воды и определяют гравиметрическим методом. Потери при прокаливании осадка позволяют установить содержание органических веществ, находящихся в воде во взвешенном состоянии; разность между массой сухого осадка и потерями при прокаливании соответствует общей массе содержащихся в воде минеральных примесей.

Кислотность. Кислотность воды обусловлена присутствием в ней свободной угольной кислоты, а также других кислот или гидролитически кислых солей. Перед сбросом кислых стоков в водоем кислотность должна быть нейтрализована.

Щелочность. Щелочность воды зависит от присутствия в ней свободных щелочей и гидролитически щелочных солей. Общая щелочность сточных вод определяется титриметрически путем титрования воды соляной кислотой.

Степень кислотности или щелочности сточных вод (pH) определяют потенциометрически с помощью специальных приборов — pH-метров.

Контроль активной реакции среды сточных вод необходим не только на выходе из очистных сооружений, но и на входе в них, поскольку для обеспечения нормальной жизнедеятельности микроорганизмов, осуществляющих биохимическую очистку воды, требуется реакция среды, близкая к нейтральной ($\text{pH} \approx 6,5 \dots 8,5$). При резком отклонении pH от этих значений процесс биохимической очистки может нарушиться и даже полностью прекратиться.

Азот. При анализе сточных вод определяют содержание азота аммонийного (NH_4^+) и азота нитритов и нитратов (NO_2^- , NO_3^-).

Обычно концентрацию ионов NH_4^+ определяют колориметрическим методом, основанным на реакции ионов NH_4^+ с реактивом Несслера ($\text{K}_2[\text{HgI}_4]$), на фотоколориметре с синим светофильтром.

Колориметрический метод определения NO_2^- основан на образовании азотсоединения красного цвета при взаимодействии нитритов с реактивом Грисса (сульфаниловая кислота и α -нафтиламин). Эта реакция отличается высокой чувствительностью и позволяет обнаруживать тысячные доли миллиграмма нитритов в 1 л воды (при содержании в анализируемой воде нитритов более 0,3 мг/л воду необходимо разбавить). Анализ выполняют на фотоколориметре с зеленым светофильтром.

Окисляемость. Окисляемость воды обусловлена наличием в ней органических веществ и легко окисляющихся неорганических соединений (Fe^{2+} , сульфитов, нитритов, сероводорода и др.) и выражается

массой кислорода, потраченного на окисление органических веществ, содержащихся в 1 л воды (мг O_2 /л). При ее определении в качестве окислителя органических веществ применяют $KMnO_4$ (перманганатная окисляемость).

Химическая потребность в кислороде (ХПК) (дихроматная окисляемость). ХПК дает представление о содержании в анализируемой воде органических веществ, способных к окислению сильными окислителями, и определяется титриметрически, с использованием в качестве окислителя дихромата калия.

Биохимическая потребность в кислороде (БПК). БПК — показатель, используемый для характеристики степени загрязнения сточных вод органическими примесями, способными разлагаться микроорганизмами с потреблением кислорода. БПК показывает, какое количество кислорода (мг/л) расходуется аэробными микроорганизмами на окисление органических примесей.

Полное биохимическое окисление органических веществ в воде требует длительного времени. В лабораторных условиях обычно определяют биохимическое потребление кислорода за 5 суток — БПК₅ (стандартная БПК). Сильно загрязненные сточные воды перед определением БПК следует разбавить, чтобы после выдерживания пробы в термостате при температуре 20°С в течение 5 суток еще оставался растворенный кислород (не менее 3—4 мг/л). Сущность метода сводится к тому, что в анализируемой воде определяют содержание растворенного кислорода до и после термостатирования. Определение проводят иодометрическим методом.

Жесткость. Важнейшим показателем качества воды является жесткость — содержание в ней хлоридов, сульфатов и гидрокарбонатов кальция и магния. Различают *карбонатную жесткость*, обусловленную присутствием в воде гидрокарбонатов Са и Mg, и *некарбонатную*, вызываемую присутствием в воде хлоридов и сульфатов Са и Mg. Суммарное содержание в воде всех солей кальция и магния составляет *общую жесткость*.

Общую жесткость определяют комплексонометрическим методом, карбонатную — титрованием соляной кислотой в присутствии метилового оранжевого, некарбонатную жесткость — по разности результатов этих определений.

Наряду с перечисленными выше показателями в сточных водах определяют содержание сульфатов, хлоридов, фосфатов, кислорода и свободного хлора, используя стандартные химические методики. По содержанию *сульфатов* судят о минеральном составе воды: их повышенное содержание свидетельствует о попадании в коммунально-бытовые стоки морских вод или промышленных сточных вод. Определение концентрации *хлоридов* позволяет контролировать постоянство солевого состава сточной воды. В процессе очистки ее солевой

состав практически не меняется, а снижается лишь содержание органических веществ. Поэтому резкое увеличение концентрации хлоридов свидетельствует о сбоях в работе очистных сооружений или попадании в сточные воды посторонних загрязняющих веществ.

Для нормального функционирования биохимической очистки требуется, чтобы содержание *фосфатов* в сточных водах было не ниже 3 мг/л в пересчете на P_2O_5 , так как фосфор необходим для микроорганизмов. Определение фосфатов в сточных водах позволяет корректировать содержание фосфора и при необходимости дополнительно подавать необходимое количество его соединений на сооружения биологической очистки.

Контроль работы очистных сооружений и качества очищенных вод наряду с определением основных показателей, общих для всех видов стоков, предусматривает и определение загрязняющих веществ, специфических для каждого отдельного производства (тяжелых металлов, цианидов, фенолов, нефтяных углеводородов). Для успешного контроля их содержания в сточных водах все чаще находят применение современные физико-химические методы анализа, в том числе хроматография, полярография, электрохимические методы анализа, ионометрия и др.

Методом газожидкостной хроматографии в сточных водах определяют органические кислоты с длиной углеродной цепи $C_2 - C_5$, спирты, альдегиды, сложные эфиры, фенолы и другие органические соединения.

Метод тонкослойной хроматографии позволяет определять в сточных водах нефтепродукты, побочные продукты синтеза изопрена, фенолы.

Полярография позволяет сделать вывод о том, какие ионы из числа определяемых и в каких концентрациях присутствуют в растворе. Нижний предел концентраций составляет $10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л. К преимуществам полярографии следует отнести возможность определения ряда ионов, присутствующих в растворе, без их предварительного разделения и возможность осуществления большого числа повторных измерений в одной и той же пробе. Метод полярографии успешно используется для определения содержания в сточных водах тяжелых металлов, в том числе свинца, кадмия, ртути, меди, цинка, кобальта, никеля, титана, хрома, марганца. Кроме металлов полярографическим методом в сточных водах определяют поверхностно-активные вещества, ароматические углеводороды, нитраты.

Метод ионометрии основан на использовании ион-селективных электродов, представляющих собой электрохимические полуэлементы, для которых разность потенциалов на границе раздела фаз электродный материал — электролит зависит от активности определяемого иона в исследуемой среде. Он используется в анализе сточных вод для определения фтора, нитратов.

Организация контроля сточных вод. Систематический анализ состава

ва сточных вод, сбрасываемых промышленными предприятиями и предприятиями коммунального хозяйства, необходим для проверки эффективности работы сточных сооружений, оценки воздействия сбрасываемых сточных вод на водоприемники, разработки мероприятий по совершенствованию работы очистных сооружений и для осуществления дополнительных мер по охране водных объектов. Контроль за работой очистных сооружений и сбросом сточных вод имеет целью прекращение или предупреждение загрязнения водоемов и водотоков неочищенными и недостаточно очищенными сточными водами.

При обследовании очистных сооружений необходимо:

1) изучить проектные данные, технологическую схему и регламент работы очистных сооружений; ознакомиться с паспортом сооружений по очистке и обезвреживанию сточных вод и ранее выданным разрешением на сброс очищенных стоков, а также проверить выполнение ранее выданных предписаний в части улучшения работы очистных сооружений;

2) оценить эффективность работы лаборатории, осуществляющей ведомственный контроль за функционированием очистных сооружений. При этом необходимо проверить оснащенность лаборатории необходимым оборудованием, соблюдение согласованных с органами водного надзора методик, периодичность и объем производимых анализов сточных вод, правильность порядка отбора проб, правильность ведения отчетной документации;

3) проверить соблюдение регламентов на эксплуатацию каждого сооружения и организацию учета объемов очищаемой воды;

4) установить соответствие эксплуатируемых очистных сооружений проектным решениям.

При необходимости следует провести отбор и анализ проб сточных вод для определения степени их очистки как на очистных сооружениях в целом, так и по отдельным звеньям. Место, время и способ отбора проб определяются целью проверки: их устанавливают в каждом отдельном случае с учетом режима работы очистных сооружений и возможных колебаний во времени состава и расхода сточных вод. В обязательном порядке отбирают пробы на входе и выходе очистного сооружения или проверяемого звена с учетом времени прохождения воды через сооружение.

По результатам анализов оценивают эффективность работы очистных сооружений и достаточность очистки сточных вод.

6.7. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Методы очистки сточных вод можно условно подразделить на деструктивные и регенеративные.

Деструктивные методы очистки сводятся к разрушению загрязня-

ющих воду веществ путем их окисления или восстановления. Образующиеся при этом продукты распада удаляются из воды в виде осадков или газов либо остаются в ней в форме растворимых минеральных солей.

Регенеративные методы позволяют извлекать и утилизировать содержащиеся в воде ценные вещества. Они далеко не всегда очищают воду до такого состояния, в котором ее можно сбрасывать в водоемы. В этих случаях воду доочищают деструктивными методами.

Для всех стоков первой стадией процесса является механическая очистка, предназначенная для освобождения воды от взвешенных и коллоидных частиц.

Следующим этапом является удаление из воды растворенных в ней химических соединений физико-химическими, химическими, электрохимическими, биологическими методами. Часто приходится применять комбинации из описанных методов.

В качестве наиболее употребительных методов можно указать следующие:

1) для удаления грубодисперсных частиц — отстаивание, флотация, фильтрация, осветление, центрифугирование;

2) для удаления мелкодисперсных и коллоидных частиц — коагуляция, флокуляция, электрические методы осаждения;

3) для очистки от неорганических соединений — дистилляция, ионообмен, обратный осмос, реагентное осаждение, методы охлаждения, электрические методы;

4) для очистки от органических соединений — экстракция, абсорбция, флотация, ионообмен, реагентные методы; биологическое окисление; жидкофазное окисление, озонирование, хлорирование, электрохимическое окисление;

5) для очистки от газов и паров — отдувка, нагрев, реагентные методы;

6) для уничтожения вредных веществ — термическое разложение.

Создание на предприятиях эффективно действующих установок для очистки сточных вод позволяет решить две важные задачи: предупредить загрязнение природных вод промышленными стоками и сократить потребление воды, так как возврат очищенной воды в производственный цикл позволяет организовать кругооборот воды на предприятии.

Физико-химические методы очистки сточных вод. Для освобождения промышленных и коммунальных стоков от тонкодиспергированных взвесей, не улавливаемых фильтрацией, и растворимых газов, неорганических и органических соединений используют физико-химические методы, позволяющие удалять из сточных вод токсичные, биохимически неокисляемые органические соединения и достигать глубокого и стабильного уровня очистки. Они дают возможность

полностью автоматизировать процесс очистки, а современный уровень знаний в области кинетики многих физико-химических процессов создает основы для их математического моделирования и оптимизации и, как следствие, правильного выбора и расчета параметров аппаратуры. В большинстве случаев использование физико-химических методов выделения загрязняющих веществ из сточных вод допускает в дальнейшем их рекуперацию.

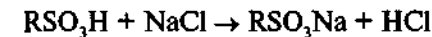
Для глубокой очистки сточных вод от растворимых органических соединений (фенолов, пестицидов, ароматических нитросоединений, ПАВ, красителей и т. д.) используют *метод адсорбции*, эффективность которого колеблется от 80 до 95 % в зависимости от химической природы адсорбента, величины адсорбирующей поверхности, а также от структуры и свойств улавливаемых примесей.

Очищаемую воду пропускают через фильтр, загруженный сорбентом (динамическая адсорбция) или просто добавляют в нее измельченный сорбент, а после его насыщения загрязняющими веществами отделяют сорбент от очищенной воды отстаиванием или фильтрацией (статическая адсорбция). В качестве адсорбентов применяют торф, опилки, коксовую мелочь, золы, шлаки и другие малоценные вещества, которые обычно удаляются или сжигаются после одноразового использования. Если же загрязняющее вещество или адсорбент представляет определенную ценность, то адсорбент регенерируют, извлекая из него поглощенное вещество отгонкой, экстракцией или каким-либо другим методом. Самым эффективным, но и самым дорогим сорбентом, применяемым в схемах водоочистки, является активированный уголь.

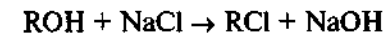
Для извлечения из сточных вод металлов (цинка, меди, хрома, никеля, свинца, ртути, кадмия, ванадия, марганца), а также соединений мышьяка, фосфора, цианидов используется *ионообменная очистка*, позволяющая не только освобождать воду от загрязнения токсичными элементами, но и улавливать для повторного использования ряд ценных химических соединений.

В процессах водоочистки используют природные неорганические и органические иониты. К природным минеральным ионитам относятся цеолиты, глинистые минералы, фторапатит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6]\text{F}_2$, гидроксилapatит $[\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6](\text{OH})_2$, к органическим — гуминовые кислоты почв и углей. В процессах водоочистки применяются и синтетические иониты: неорганические (силикагели и труднорастворимые оксиды и гидроксиды алюминия, хрома, циркония) и органические (главным образом, ионообменные смолы). Наибольшее практическое применение в водоочистных сооружениях нашли синтетические ионообменные смолы — высокомолекулярные соединения, радикалы которых образуют пространственную сетку (каркас) с фиксированными на ней ионообменными функциональными группами.

В общем виде реакции ионного обмена протекают по схеме: при контакте с катионитом



при контакте с анионитом



В воде иониты не растворяются, но набухают, причем размеры их микропор возрастают от 0,5—1,0 до 4 нм, а объем ионита увеличивается в 1,5—3,0 раза. Набухание влияет на селективность ионита, так как при малом размере его пор крупные ионы не могут достичь внутренних функциональных групп.

Биохимические методы очистки сточных вод. Биохимическая очистка сточных вод основана на способности аэробных микроорганизмов использовать для своего развития и жизнедеятельности те органические соединения, которые не были удалены из очищаемой воды на предшествующих стадиях обработки.

Потребляя органические вещества, микроорганизмы частично разрушают их, превращая в CO_2 , H_2O , нитрат- и сульфат-ионы, частично используют для образования собственной биомассы.

Биохимическую очистку сточных вод можно проводить как в искусственных условиях — в биологических фильтрах и аэротенках, так и в естественных — на полях фильтрации, сельскохозяйственных полях орошения, биологических прудах.

Известны аэробные и анаэробные методы биохимической очистки сточных вод. Для *аэробной очистки* используются аэробные группы микроорганизмов, для жизнедеятельности которых необходим постоянный приток кислорода и температура 20—40° С. *Анаэробная очистка* сточных вод протекает без доступа кислорода и используется преимущественно для обезвреживания осадков.

Биологические фильтры представляют собой резервуары, заполненные крупнозернистыми материалами — гравием, керамзитом, шлаком, крупным песком, сквозь которые фильтруются сточные воды, поступающие сверху по всей площади фильтра.

Перспективна биохимическая очистка сточных вод в естественных условиях — на полях фильтрации и сельскохозяйственных полях орошения (ЗПО) (рис. 22). В этих случаях для освобождения сточных вод от загрязняющих примесей используется очищающая способность самой почвы. Фильтруясь сквозь слой почвы, вода оставляет в ней взвешенные, коллоидные и растворенные примеси.

Микроорганизмы почвы окисляют органические загрязняющие вещества, превращая их в простейшие минеральные соединения — диоксид углерода, воду, соли.

Устройство сельскохозяйственных полей орошения позволяет комплек-

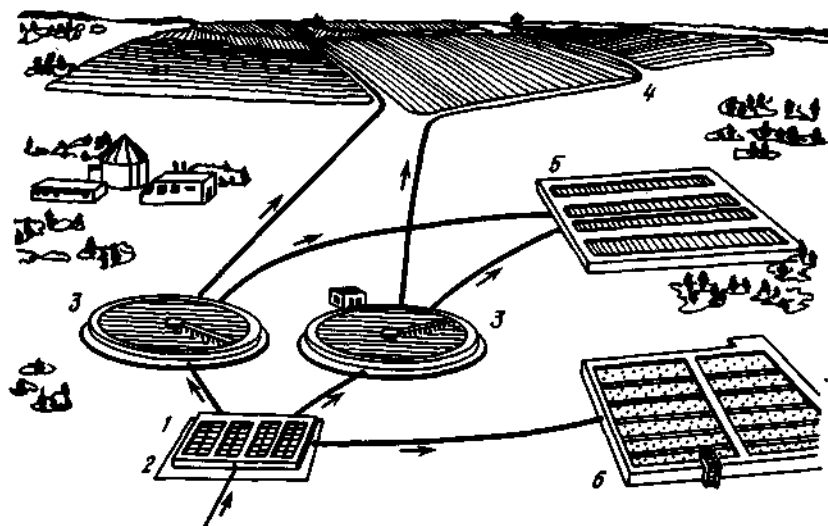


Рис. 22. Схема станции с биохимической очисткой сточных вод в естественных условиях (по Бородавченко):

1 — решетка; 2 — песколовка; 3 — двухъярусные отстойники; 4 — сельскохозяйственные поля орошения;
5 — иловые площадки; 6 — песковые площадки

сно решать проблемы охраны окружающей среды, благоустройства города и развития пригородного сельского хозяйства как основы снабжения городского населения продуктами питания.

Другим методом биохимической очистки сточных вод является создание биологических прудов, в которых используется способность природных вод к самоочищению. Биологические пруды представляют собой водоемы площадью 0,5—1,0 га, в которых сточные воды могут очищаться в аэробных и анаэробных условиях. Анаэробные пруды служат для предварительной очистки высококонцентрированных сточных вод: за 30—50 суток обеспечивается снижение БПК в воде на 50—70 %. Глубина таких прудов достигает 2,5—3 м.

Аэробные пруды, как правило, располагают секциями от двух до пяти прудов в каждой. Вода поступает последовательно из одного пруда в другой по мере ее очистки. Для более равномерного распределения сточной воды по акватории прудов впуск и выпуск воды устраивают рассредоточенными. Глубина воды в первом пруде составляет 1 м, в последующих — до 1,5—2,0 м. Если аэробные пруды предназначены для полной биологической очистки, то время пребывания в них сточных вод должно быть не менее 15—20 суток, если они используются для доочистки, то время сокращается до 2 суток.

При условии разбавления отстаившихся вод речной или глубоко-

очищенной сточной водой (в 3—5 раз) биологические пруды можно использовать для разведения рыб, главным образом карпа.

После биологической очистки сточных вод на искусственных сооружениях общее содержание в них бактерий уменьшается на 95 %, а при очистке на ЗПО — на 99 %. Для полного обеззараживания сточных вод их необходимо хлорировать или уничтожить болезнетворные бактерии другими методами.

Контрольные вопросы

1. Назовите принципы и методы охраны природных сред от загрязнения.
2. Каковы методы контроля состояния органического вещества почвы?
3. Как оценивают уровень загрязнения почв тяжелыми металлами?
4. Каковы методы анализа природных вод?
5. Охарактеризуйте методы контроля состава и очистки сточных вод.

СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ОХРАНЫ ПРИРОДЫ В РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

7.1. ПОЧВЕННЫЙ ПОКРОВ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ И ЕГО СОПРОТИВЛЯЕМОСТЬ ХИМИЧЕСКОМУ ЗАГРЯЗНЕНИЮ

При решении практических приемов охраны природы от химического загрязнения одно из центральных мест, как это уже подчеркивалось, принадлежит почвенному покрову. Загрязнение атмосферы, гидросферы, почвенной биоты легко определяется даже обычными визуальными методами, но загрязнение почв имеет долгосрочный характер и внешне часто мало заметно. Тем не менее именно в почвах загрязняющие компоненты могут накапливаться в наибольших количествах, частично трансформироваться и существовать очень длительное время. Поэтому характер почвенного покрова во многих случаях часто определяет состояние наземных экосистем и через пищевые цепи непосредственно воздействует на здоровье человека.

В Российской Федерации структура почвенного покрова очень сложна, но до сих пор изучена явно недостаточно. Некоторые регионы представлены сравнительно спокойным чередованием почвенно-растительных зон, как это имеет место в европейской части России. Другие (азиатская часть) — очень сложным сочетанием равнинных и горных территорий, зональных почв и пойменных массивов, резко выраженным влиянием экстремальных природных ситуаций.

Наиболее спокойный, равномерный почвенный покров сформирован в европейской России. Почвенные зоны здесь представлены широкими равномерными полосами, протянувшимися с запада на восток или с юго-запада на северо-восток. Эти полосы закономерно сменяют друг друга, начиная с Крайнего Севера. На побережье морей Северного Ледовитого океана распространены различные тундровые почвы и лесотундра. Почвенный покров здесь довольно разнообразен, часто имеет пятнистый характер, тесно связан с характером почвообразующих пород и меняющейся растительности. Эта территория очень сильно подвержена влиянию человека вообще и воздействию различных загрязняющих веществ, если они с какими-либо отходами попадают на поверхность почвы.

Значительно спокойнее выглядит таежная зона. В подзонах северной, центральной и южной тайги развиты преимущественно подзолистые и дерново-подзолистые почвы на самых разнообразных породах.

Часто встречаются пески и супеси, а наиболее распространены глинистые и суглинистые почвы, сформированные на моренных отложениях. Если почвы таких территорий расположены вблизи крупных городов, металлургических комбинатов, других промышленных предприятий, то можно ожидать поступления многотоннажных отходов разного происхождения.

Судьба загрязняющих веществ на этих территориях может быть различной. Для песчаных и супесчаных почв, подстилаемых такими же по гранулометрическому составу материнскими породами, вполне обоснованно можно предположить быструю фильтрацию различных дождевых или талых вод через почвенную толщу вплоть до уровня грунтовых вод, вместе с которыми перемещаются растворенные вещества и взвеси.

На территориях, занятых тяжелыми по гранулометрическому составу почвами, фильтрация любых растворов затруднена, поэтому загрязняющие вещества скапливаются либо на поверхности почвенного покрова, либо вблизи поверхности на глубине нескольких сантиметров.

Поведение загрязняющих веществ зависит от их типа. Различные катионы и анионы участвуют в реакциях ионного обмена, вытесняя природные ионы кальция, магния, алюминия, водорода, но, как показали прямые эксперименты и расчеты (Г.П. Алексеев, Д.С. Орлов, Ю.Б. Осипов, 1984), емкость поглощения глинистых и суглинистых систем столь велика, что только в экстремальных ситуациях уровень накопления тяжелых металлов может стать опасным.

Судьба других типов отходов разнообразна и не всегда предсказуема. Часть из них трансформируется в различные почвенные продукты, которые или вообще не влияют отрицательно на почвенную биоту, или при дальнейших превращениях могут создать некоторую экологическую опасность. Часть отходов скапливается в практически неизменном виде, создавая длительно существующие чуждые для данной природной системы скопления.

На территории таежной зоны очень сильно развиты также торфяные системы (низинные и верховые болота), а также долины и поймы рек. Но эти образования занимают сравнительно небольшие площади и о них удобнее говорить при характеристике почвенного покрова азиатской части страны.

Для европейской части страны очень характерны степные территории с развитыми в этой части страны различными типами черноземов. Стоит обратить внимание на черноземные почвы, сравнительно далеко отстоящие от крупных промышленных центров. Здесь, как правило, развиты обыкновенные и южные черноземы. Эти почвы почти не подвержены промышленному загрязнению и лишь в малой степени загрязняются при неправильном (ненормативном) использовании минеральных и органических удобрений, различных транспортных вы-

бросов, бытовых отходов. В целом для такого рода территорий сколь-нибудь серьезной опасности загрязнения нет.

В той же зоне вокруг крупных городов и промышленных центров могут возникать и возникают территории, где весьма высока опасность как накопления загрязняющих веществ, так и вторичного изменения структуры почвенного покрова. Нередко это может вызвать формирование вымочек, солонцов, солонцеватых и солончаковатых почв и, наконец, солончаков. Как правило, формирование такого рода почвенных образований может происходить и в естественной природной среде, и под влиянием отходов и отбросов; определить конкретные механизмы бывает нелегко, тем более, что почти все изменения связаны, как правило, с небольшими отклонениями рельефа от более или менее идеального выровненного пространства.

Конечно, в почвенном покрове европейской части России есть довольно крупные территории, почвообразование на которых существенно отличается от обычных зональных схем. Это прежде всего территории, ранее занятые Хвалынским морем: они расположены к югу от Волгограда вплоть до Каспийского моря. Это Калмыкия и низменная часть долины Терека. Поскольку эти территории сравнительно недавно стали суше, то сформировавшиеся на них почвы не имеют четко выраженных зональных признаков. Часто встречаются засоленные почвы и солончаки, много луговых пойменных почв, болотистых образований; по гранулометрическому составу диапазон огромный: можно встретить как легкие песчаные почвы, так и тяжелоглинистые. Сочетание относительной молодости территории и разнообразия почв делают эту территорию чрезвычайно экологически уязвимой, что ярко проявляется либо вблизи крупных городов (например, Астрахань), либо в районах добычи каких-либо ископаемых, например газоконденсата в низовьях Волги и верховьях ее дельты. Все это, конечно, подчеркивает относительно значительный диапазон типов почв и их отношений к химическому загрязнению, но все же масштабы этого явления не столь велики.

При оценке почвенного покрова европейской части России, его разнообразия или монотонности нельзя не принимать во внимание столь важный фактор, как масштаб принятого наблюдения или исследования. Мелкомасштабное картографирование позволяет видеть только ровные широтные полосы, которые описываются широкими равномерными зонами, протяженными в широтном направлении. При этом из поля зрения выпадают очень многие важные детали. Крупный масштаб даже в пределах одной зоны или подзоны позволяет выявить многие особенности, практически неразличимые при более мелком масштабе. Это прекрасно иллюстрируется почвенными картограммами для ряда регионов европейской части России (Д.С. Орлов и др., 1996).

Наиболее выразительны в этом отношении крупномасштабные картограммы почвенного покрова Учебно-опытной станции МГУ

им. М.В. Ломоносова «Чашниково» (Московская область). Они очень хорошо показывают, что и в регионах южной тайги, где обычно развиты преимущественно дерново-подзолистые почвы, можно встретить отнюдь не равномерное чередование полос или участков, занятых однотипными почвами, но широкий набор почв. Например, на территории «Чашниково» площадью всего 600 га, можно встретить выделы с содержанием гумуса до нескольких процентов. С одной стороны, это свидетельствует о том, что почвенный покров конкретных территорий еще плохо изучен, а с другой стороны, заставляет задумываться над проблемой возможности равномерного химического загрязнения территорий различных размеров. Однако в мелком масштабе картографически почвенный покров европейской части Российской Федерации с небольшими отклонениями выглядит как ряд чередующихся полос.

Значительно сложнее выглядит почвенный покров Азиатской части Российской Федерации. На этой территории распространены весьма разнообразные природные формации, нет единой широтной схемы и поэтому при борьбе с химическим загрязнением все большее значение приобретает органическое вещество почв как с генетических позиций, так и с точки зрения оценки сопротивления химическому загрязнению. С одной стороны, почвенный покров этой территории не столь подробно и многократно изучен, огромные территории вообще не охвачены исследователями. С другой стороны, очень сильное влияние оказывают массивы горных почв, широкие долины крупных рек, наличие многолетней мерзлоты, опускающейся далеко к югу в восточных регионах, своеобразные природные сочетания на Камчатке, муссонный климат Дальнего Востока, необычные климатические характеристики Бурятии, Тувы.

Таким образом, к востоку от Уральского хребта широкое распространение получают многие своеобразные природные формации. В их число входят интенсивно развитые горные системы, у подножия которых могут быть сформированы и более южные варианты почв, вплоть до каштановых и сероземов. Горные системы различаются направлением простирания, абсолютными и относительными высотами, преобладанием тех или иных почвообразующих пород. По этой причине вполне реальны сочетания разнообразных по генезису, химизму и другим свойствам почвенных формирований. Уже только одна эта причина обуславливает резкие различия между двумя анализируемыми регионами Российской Федерации. В восточных регионах широко развиты проявления многолетней мерзлоты, резко изменяющей многие свойства почвенных горизонтов, включая поверхностные; территория мерзлоты по мере движения с запада на восток постепенно расширяется и опускается все ниже к югу. Почвы таких территорий несомненно относятся к числу наиболее уязвимых и в них даже небольшие физические или химические нагрузки вызывают грубые и глубокие, часто необратимые разрушения почвенного профиля. При

этом характерно, что почвы северных и даже многих центральных районов азиатской части (как, впрочем, и европейской) имеют низкие отношения $C_{тк} : C_{фк}$, порядка 0,5, что, естественно, отражается на их устойчивости к загрязнению, поскольку из набора органических соединений повышенную стабильность почвам придают преимущественно гуминовые кислоты и гумин.

Зональные почвы азиатской части России, а к ним относятся подзолистые и серые лесные почвы, черноземы, темно-каштановые почвы, очень близки к европейским аналогам как по содержанию и запасам гумуса, так и по типам гумуса, поэтому их оценка близка к оценке, которая была дана выше для европейской части. Исключение до некоторой степени составляют только почвы Бурятии, отличающиеся от европейских аналогов малой гумусностью, сравнительно пониженной долей гуминовых веществ, что пока не позволяет распространить на них ранее выявленные закономерности. Исключением являются и почвы Тувы, особенно в урочище Убсу-Нур, где практически замкнутая горными хребтами котловина формирует целый ряд вертикальных почвенных поясов. Причем на сравнительно больших высотах под хвойными лесами образуются высокогумусные темноцветные почвы.

Однако территория Тувы (Убсу-Нур) далеко от интенсивных производственных центров и вряд ли может подвергнуться интенсивному загрязнению, за исключением приозерных территорий, тогда как территория Бурятии подвергается влиянию даже не очень близкорасположенных производств, что может вызвать трансформацию почвенного покрова и химического состава растительных продуктов.

Очень широкое развитие в азиатской части России получили поймы и долины, заболоченные ландшафты. Все это нарушает естественную схему чередования природных почвенных зон в меридиональном направлении, как это характерно для европейской территории. Различная совокупность природных условий привела к формированию занимающих немалые площади нестандартных регионов, таких, как малоизученная Чукотка, своеобразная Камчатка с изобилием гейзеров и с маломощными почвами, Приморский край.

По почвам Камчатки опубликовано сравнительно мало данных, но эта территория привлекает внимание рядом нестандартных природных явлений (гейзеры) и особенностями почвенного гумуса. Это объясняет экологическую самобытность территории и своеобразие мер по охране окружающей среды.

На территории полуострова выделены субполярно-тундровый и бореально-таежно-лесной пояс, почвенный покров которых осложнен горным рельефом и влиянием омывающих полуостров морей.

Как уже отмечалось выше, к числу важнейших показателей стабильности почв следует отнести содержание гумуса и его состав. Если содержание гумуса в лесных и тундровых почвах Камчатки колеблется

в довольно широких пределах — от 1 до 10 %, то по типам гумуса почвы довольно однообразны. Классический показатель $C_{тк} : C_{фк}$, как правило, составляет только доли единицы, т. е. явно преобладают фульвокислоты. Такой тип гумуса при близко расположенных fumarолах и вулканах обуславливает низкую устойчивость почв Камчатки к химическому загрязнению.

В низовьях Амура в Приморском крае преобладание интенсивных муссонных дождей существенно влияет на процессы почвообразования, что отражается прежде всего на значительной выщелоченности территории и сильной гумусированности верхних слоев. Почвенный покров здесь сложный, распространены самые различные почвы: темноцветные высокогумусные, подбелы (луговые и лесные почвы Дальнего Востока), периодически затопляемые рисовые почвы. В связи с этим распределение загрязняющих веществ, если они попадают на поверхность почвы, может быть различным и труднопрогнозируется.

Обширные территории в азиатском регионе России занимают долины многочисленных рек, среди которых большие площади принадлежат долинам Оби, Лены и Енисея. Судьба загрязняющих веществ на таких пространствах может быть обусловлена многими причинами, в первую очередь свойствами самих экологически опасных продуктов: их растворимостью, склонностью к образованию малоподвижных комплексов с различными почвенными компонентами, устойчивостью соединений к разлагающему воздействию микроорганизмов. С другой стороны, чрезвычайно важную роль должны играть твердые компоненты почвенной массы, среди которых следует особенно подчеркнуть роль содержания и состава гумуса, гранулометрический и минералогический состав тонкодисперсной фракции, и ряд ведущих свойств твердых фаз почв и почвенного раствора, как, например, значение pH, окислительно-восстановительный потенциал, присутствие карбонатов либо трудно- или легкорастворимых солей.

Таким образом, распределение, накопление, миграция загрязняющих веществ в почвах на территории Российской Федерации чрезвычайно разнообразны и не могут быть описаны с помощью какой-либо простой схемы. Поведение загрязняющих веществ обусловлено по крайней мере двумя группами факторов. Это свойства самих веществ и те химические параметры почв, от которых зависит поведение такого рода соединений.

Общее содержание гумуса и его типы в верхних горизонтах на территории Российской Федерации чрезвычайно разнообразны. Примерные схемы запасов гумуса и его типов для всей территории страны (составлены Д.С. Орловым и др., 1996), приведены на форзацах книги. Даже при мелкомасштабном картировании, что хотя в целом по стране и вырисовываются некоторые общие принципы зонального распределения этих показателей, но разнообразие в целом очень велико, а при переходе к более крупномасштабному картированию пестрота содер-

жания гумуса в верхних горизонтах почв выявляется все более явно. Все это не позволяет в настоящее время строго однозначно обрисовать общие закономерности поступления и удержания загрязняющих веществ в почвах России. Тем не менее составление гумусных картограмм, начиная от крупномасштабных для отдельных хозяйств и до мелкомасштабных для территории всей России, дает весьма полезную и содержательную информацию при оценке устойчивости почв к химическому загрязнению.

Еще раз стоит подчеркнуть, что выявление площадей с очень высоким уровнем накопления гумуса или с пониженным его содержанием позволяет определить устойчивость почвы к загрязнению, оценить их протекторные свойства, по крайней мере, применительно к наиболее активному верхнему слою почвы. Содержание гумуса служит основой и для оценки потенциально возможного выделения диоксида углерода из почвы в атмосферу, что позволяет, в конечном итоге, моделировать и прогнозировать последствия «парникового эффекта».

Картограммы запасов и типов гумуса показывают, что зональность хорошо выражена для европейской части России. Для Сибири полностью отразить на картограмме зональные переходы значительно труднее, поскольку на территории Западно-Сибирской низменности большие территории заняты болотами, а в Сибири в целом — горными областями, что влияет и на гумусообразование, и на подверженность различных типов почв загрязнению тяжелыми металлами и другими веществами.

В заключение необходимо хотя бы кратко охарактеризовать идеи акад. В.И. Вернадского и его учеников о биогеохимическом районировании. Один из его последователей, В.В. Ковальский, рассматривал в единстве как геохимическую среду (породы, природные воды, почвы), так и физиологические и биохимические особенности организмов. В.В. Ковальский составил схематическую карту биогеохимических зон и провинций, которая отражает природное разнообразие их обогащенности или обедненности различными микроэлементами. По сути дела, такая карта может быть составлена для любых элементов и веществ. Тогда она будет отражать уровни накопления или потерь необходимых живым организмам или токсичных соединений. Все это позволяет выявить связи между избытком или недостатком элементов (веществ) вплоть до появления эндемических заболеваний или формирования токсичных регионов. В основу биогеохимического районирования В.В. Ковальский положил биогеохимические зоны и провинции. Он выделил на территории бывшего СССР четыре зоны, для каждой из которых характерно единство зональности почвообразования, климата, типов миграции элементов и особенности биологических реакций организмов на геохимические факторы среды. Ниже даны краткие характеристики этих зон.

Таежно-лесная нечерноземная зона. В этой зоне организмы испытывают недостаток кальция, фосфора, кобальта (63 % всех почв), меди (70 %), иода (80 %), молибдена (53 %), бора (50 %), цинка (49 %), оптимально содержание марганца (72 %), характерен относительный избыток, особенно в поймах рек, содержания стронция (15 %).

Лесостепная и степная черноземная зона. Для этой зоны характерно оптимальное содержание в почве кальция и кобальта (96 % для серых лесных и 77 % для черноземных почв), меди (72—75 %), марганца (71—75 %), иод, цинк и молибден сбалансированы с другими элементами. Иногда наблюдается недостаток подвижного марганца.

Сухостепная, пустынная, полупустынная зона. В этой части на состояние живых организмов влияют повышенные уровни содержания сульфатов, бора (88 %), цинка (76 %), часто стронция (47 %), молибдена (40 %), наблюдается низкое содержание меди (40 %), иногда кобальта (52 %).

Горные зоны. В почвах этих зон концентрация и соотношение элементов, присутствующих в малых количествах, меняются в широких пределах, а также встречаются самые различные реакции живых организмов. Но все же довольно часто выявляется недостаток иода, кобальта, меди, цинка, а в ряде регионов проявляется избыток этих же и других элементов.

Несмотря на то что проблема микроэлементов в почвах изучается уже более ста лет, современное состояние знаний о них, включая токсичные тяжелые металлы, пока весьма ограничено. Общей теории, рассматривающей всесторонне их функции и механизмы воздействия, практически нет, как нет и строго количественных оценок. В частности, глобальное значение имеет проблема комплексного, одновременно воздействия микроэлементов на организмы. Решение еще очень многих проблем принадлежит будущему. Е.П. Троицкий (МГУ) по этому поводу высказался очень образно: «Занавес, скрывающий от нас интимную сторону биопроцессов, пока еще не поднят, но он уже колеблется при помощи микроэлементов» и, добавим, многих других веществ, попадающих в биосферу в составе загрязняющих соединений.

7.2. РЕГИОНАЛЬНЫЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ

Все природоохранные проблемы можно сгруппировать в несколько групп:

- 1) атмосферные, или загрязнение атмосферы;
- 2) водные, или загрязнение вод;
- 3) биологические, или деградация лесов под влиянием внешних воздействий, депрессия пастбищ, истощение рыбных ресурсов;
- 4) почвенно-геоморфологические, или эрозия, дефляция, овраго-

образование, засоление, загрязнение, нарушение мерзлотного режима почвогрунтов;

5) земельные, или нарушение земель и истощение недр в результате варварского подхода к добыче полезных ископаемых, в конечном итоге отчуждение земель;

6) ландшафтные, или ухудшение и потеря природно-рекреационных качеств, нарушение охранного режима уникальных природных объектов, заказников и заповедников.

Анализируя реальную экологическую ситуацию в стране, можно выделить ареалы опасных токсико-экологических ситуаций. Не всегда возможно точно определить границы ареалов природоохранных проблем. Но, как правило, они совпадают с контурами видов использования земель, например пашни, или определяются зонами интенсивного земледелия, например в Центральной Черноземной зоне (ЦЧЗ) и на Северном Кавказе. Труднее выделить границы воздействия самих мелиоративных систем, так как нередко подъем грунтовых вод, засоление почв и грунтов, деградация или исчезновение растительности, отчуждение из оборота плодородных земель наблюдается на значительном расстоянии от этих систем.

Особые трудности представляет выделение ареалов природоохранных проблем, связанных с деятельностью промышленности и транспорта. В эти ареалы попадают урбанизированные территории — пригородные зоны и земли инфраструктуры, а также зона сильного влияния промышленного объекта на природную систему, площадь которой зависит от его мощности, количества и состава выбросов или сбросов. Как правило, на первое место выходят проблемы загрязнения воздуха и воды, оказывающие непосредственное влияние на состояние здоровья людей, а также нарушение земель при горных разработках, приводящие к деградации и полному разрушению ландшафта.

Например, на Урале главный воздействующий фактор — горнодобывающая и обрабатывающая промышленность, цветная металлургия, на Кольском полуострове — горнодобывающая промышленность. Всего на территории страны выделено 290 ареалов неблагоприятных экологических ситуаций, занимающих площадь 3,7 млн. км², или 16 % территории страны. Наибольшее количество ареалов характерно для Западной Сибири — 33, Восточной Сибири — 28, на севере ЕТС — 22, что обусловлено интенсивным развитием горнодобывающей промышленности и производством древесины. Таким образом, в России наиболее значительная площадь, занятая ареалами неблагоприятных токсикоэкологических ситуаций, наблюдается в Восточной Сибири (523 тыс. км²) и на Урал (326 тыс. км²).

По количеству и видам природоохранных проблем ареалы подразделяются на *сложные*, *переходные* и *простые*. Общее число сложных ареалов составляет 45, а площадь достигает 676 тыс. км², или 3,3 % всей территории страны.

Сложные ареалы обусловлены преимущественно загрязняющим влиянием промышленных центров, интенсивным использованием естественных ресурсов (горные разработки, сельскохозяйственное производство) и очень высокой плотностью населения. К ним относятся Самарский промузел, Кузбасс, промзона восточного Урала от нижней Туры до Челябинска. Главной экологической проблемой этих регионов является загрязнение воздуха и воды, усугубленная высокой плотностью населения. На втором месте — деградация и разрушение природных, главным образом, лесных ландшафтов.

Переходные ареалы практически мало отличаются от сложных, для них также характерны процессы истощения или даже полной утраты природных ресурсов (водных, лесных, биологических, земельных), а в отдельных случаях они становятся угрозой для здоровья человека (Приаралье). Общая площадь 154 ареалов переходной группы составляет 646 тыс. км², или 3 % территории страны. К переходной группе отнесены ареалы горных разработок на Кольском полуострове, на северо-востоке Сибири, загрязнения вод и атмосферного воздуха в Норильске, деградации пастбищ, ветровой эрозии и засоления почв в Прикамье и ряде регионов Башкирии, деградации лесов в Прибайкалье.

Простые ареалы связаны с истощением и утратой определенных видов естественных ресурсов. К ним относятся территории с интенсивными лесоразработками, водные объекты активного загрязнения и частично утратившие свое ресурсное значение (Азовское, Черное, Белое, частично Каспийское море, Онежское и Ладожское озера), сильно эродированные пахотные и пастбищные земли (ЦЧЗ), деградированные пастбища Калмыкии. Острота ситуации вызвана значительной потерей биологической продуктивности и плодородия почвы. К этим же ареалам отнесены территории, где существует угроза генофонду и угроза потери уникальных природных ландшафтов, восстановить которые сложно. Общая площадь 91 ареала третьей группы достигает 2284 тыс. км², или около 10 % территории страны.

Таким образом, около 20 % населения страны проживает в условиях неблагоприятной экологической обстановки. Природоохранные проблемы возникают в отдельных регионах из-за экстенсивного подхода к использованию природных ресурсов, игнорирования особенностей ландшафтов, их потенциала и устойчивости к антропогенным воздействиям. В итоге могут возникать новые ареалы сложных природоохранных проблем.

Антропогенные природоохранные проблемы в тундре и лесотундре связаны с перевыпасом оленьих пастбищ и горными разработками. Для значительных ареалов Западной Сибири характерно интенсивное нефтяное загрязнение, особенно опасное в условиях низких температур воздуха, воды, почвы и слабо протекающих процессов самоочищения. Трубопроводы создают препятствия для миграции животных и приво-

дят к резкому снижению биологической продуктивности оленьих пастбищ.

В таежной зоне главной экологической проблемой является интенсивная рубка леса, значительно превышающая расчетную и сопровождающаяся снижением запасов биомассы; заболачиванием территории, загрязнением рек (Приангарье, Урал). В зоне широколиственных лесов существенную проблему представляет интенсивная почвенная эрозия, урбанизация территорий и хищнические рубки леса.

Для лесостепных и степных ландшафтов характерны интенсивная распаханность (до 30—70 %) и потеря почвенного плодородия (потеря гумуса до 30—50 % от общего содержания) в результате смыва почв и оврагообразования. На пастбищах наблюдается перевыпас скота, приводящий к деградации и депрессии пастбищ.

В полупустынной и пустынной зонах природоохранные проблемы связаны с орошением почвы (засоление, истощение и загрязнение) и неумеренным выпасом скота (деградация пастбищ).

Рассмотрим более подробно некоторые регионы страны с неблагоприятной экологической ситуацией.

Приаралье. Общая площадь 473 тыс. км², численность населения 3 млн. человек. Широкомасштабные мелиоративные работы и развитие промышленности превратили этот ранее отсталый район в крупный аграрно-промышленный комплекс. К сожалению, безвозвратное использование воды для орошения привело к резкому сокращению стока рек в Аральское море. Сотни тысяч гектаров поливных земель региона подверглись подтоплению и засолению, снизилось плодородие почв, постоянно падает урожайность сельскохозяйственных культур. В Каракалпакии, где централизованный отвод стоков имеется лишь в 11 % городов и полностью отсутствует на селе, сложилась тяжелая социально-экономическая обстановка, опасная для здоровья людей.

Прикаспий. Общая экологическая ситуация бассейна Каспийского моря, сопровождаемая резким ухудшением санитарно-токсикологической и рыбохозяйственной обстановки, в настоящее время оценивается как предкризисная. Произошла полная дестабилизация системы самоочищения бассейна и водохранилищ. Продолжается быстрая деградация экосистем притоков Волги.

Азовское море. Внутренний солоноватый, сравнительно мелководный водоем (средняя глубина 8 м), представляет объект высокой ценности, отличающийся малой инерционностью и быстрой изменчивостью абиотических характеристик. Гидробиологический режим Азовского моря определяется стоком впадающих в него рек и водообменом с Черным морем. За последние 50 лет после строительства Цимлянского гидроузла на Дону резко снизился пресный сток. Впоследствии аналогичные нарушения произошли на Кубани из-за строительства Федоровского (1967 г.) и Краснодарского (1974 г.) гидроузлов. В результате биомасса зоопланктона в период зарегулирования имеет

четкую тенденцию к значительному снижению, что существенно осложняет экологическую ситуацию в этом регионе. В настоящее время суммарный годовой речной сток в Азовское море составляет около 31 км³, что находится на нижнем пределе функционирования экосистемы моря с тенденцией перехода от среднепродуктивного к низкопродуктивному уровню.

В Азовском море существует реальная угроза химического загрязнения от промышленных предприятий, — в частности железорудного комбината, в сточных водах которого содержатся значительные количества соединений железа, марганца, мышьяка. Источниками загрязнения являются также предприятия пищевой, мясо- и рыбоперерабатывающей промышленности, сбрасывающие значительные объемы азотистых и фосфорсодержащих соединений. Существенную проблему в этом регионе также представляет нефтезагрязнение за счет сброса поллютантов с судов и судоремонтных заводов. Наиболее загрязнены нефтепродуктами (1—3 ПДК) районы судоходных трасс Керченского пролива, Таганрогского залива, северо-западная часть моря, районы буровых работ в шельфовой зоне, а также рыбопромысловые районы Арабатского, Темрюкского и Ясенского заливов. Открытые воды Азовского моря относятся к умеренно-загрязненным. Наиболее загрязнены прибрежные районы моря — Бердянский залив, северная часть Керченского пролива, Керченская бухта, рейд порта Мариуполь. К чистым районам можно отнести взморье Кубани и рукава Протока, Темрюк, гирла лиманов.

Черное море. Главными проблемами Черного моря являются осолонение Днепровско-Бугского и Днепровского лиманов и поступление химических загрязняющих веществ. Серьезную опасность представляет сероводород, которым загрязнена значительная акватория Черного моря, причем безжизненная зона начинается в среднем на глубине около 80 м. Главные источники загрязнения моря — предприятия черной металлургии и химической промышленности. Кроме того, в Черное море поступают промышленные и бытовые стоки крупных городов, поселков и гигантских курортных комплексов. Со сточными водами сброшено (в тыс. т): общего азота — 3, аммонийного азота — 2, нефтепродуктов — 1, общего фосфора — 1, меди — 0,6 железа — 0,1, ПАВ — 0,2.

Загрязнение морской поверхности нефтяной пленкой наиболее часто наблюдается у берегов Крымского полуострова и вдоль Кавказского побережья от Анапы до Батуми. Степень загрязненности Черного моря в целом значительно превышает фоновый уровень, причем наиболее тяжелая обстановка характерна для портовых акваторий.

Районы Ладожского и Онежского озер. Судьба этих озер вызывает особую тревогу, поскольку они являются промысловыми. Несмотря на различные природоохранные мероприятия, воды Ладожского озера в целом характеризуются как умеренно загрязненные. Концентрации

таких поллютантов, как соли меди и марганца, фенолы, органические вещества значительно превышают допустимые нормы. Особенно высоко содержание хлорорганических пестицидов. Воды Онежского озера преимущественно загрязнены органическими веществами и нефтепродуктами.

Кольский полуостров. Экологическая обстановка полуострова обусловлена преимущественно выбросами предприятий цветной металлургии. Свой вклад в создание неблагоприятной экологической обстановки вносят и предприятия черной металлургии, энергетической промышленности, производства минеральных удобрений. Особенно остро стоит вопрос состояния воздушного бассейна в районе действия комбината «Печенганикель» и «Североникель». Существенной проблемой региона являются выбросы сернистого газа, приведшие к высыханию лесных массивов и значительному ущербу Лапландскому биосферному заповеднику.

Норильский промышленный район. Полярные области наиболее подвержены воздействию промышленных выбросов. В этом регионе общая площадь деградации лесных и лесо-тундровых массивов составила более 600 тыс. га. Воздух района загрязнен сернистым ангидридом, оксидом углерода, фенолом, сероводородом и хлором. Выбросы диоксида серы составляют основную часть от валового выброса комбината.

Бассейн озера Байкал. Байкал — уникальное пресноводное озеро, занимающее первое место в мире по глубине и объему водных масс. В нем содержится около 20 % мировых и свыше 80 % объема пресных вод страны. Экосистема Байкала отличается удивительным богатством и своеобразием — в озере обитает не менее 2400 видов и разновидностей животных и растений. Его уникальной особенностью является наличие тонкого биологического механизма самоочищения вод.

Развитие производительных сил, нерациональное использование природных ресурсов в регионе привело к ухудшению гидрохимического состояния озера и его притоков, загрязнению атмосферного воздуха, развитию эрозионных процессов, деградации живых организмов Байкала, наносится ущерб лесам. В результате хозяйственной деятельности в Байкал поступает большое количество органических веществ, фенолов, нефтепродуктов, ПАВ и других загрязняющих веществ. В районах постоянного антропогенного воздействия (Байкальский целлюлозно-бумажный комбинат, Селенгинский целлюлозно-картонный комбинат) отмечается повышенное по сравнению с фоновым содержание взвешенных и минеральных веществ, нефтепродуктов, сернистых органических веществ. В отдельных районах озера, подверженных антропогенному воздействию, обнаружены повышенные концентрации нефтепродуктов (в Баргузинском заливе), высокие значения коэффициента цветности, взвешенных веществ и аммонийного азота (на Селенгинском мелководье). Гидробиологические исследования показали негативное влияние на качество вод озера рассеянных источников

загрязнения г. Байкальска и поселка Култук-Слюдянка. Несмотря на крупные природоохранные мероприятия, проводимые в районе озера Байкал, существует реальная опасность возникновения необратимых процессов в экосистеме Байкала.

7.3. ПРОБЛЕМЫ ЭКСПОРТА И ИМПОРТА ТОКСИЧЕСКИХ ОТХОДОВ

Серьезную проблему в настоящее время представляет судьба многотоннажных, нередко высокотоксичных отходов промышленности, которые многие высокоразвитые страны предполагают импортировать, в частности, на территорию нашей страны. Начиная с конца 70-х годов по настоящее время продажа отходов России неуклонно растет. Среди предложенных для утилизации либо захоронения отходов — 12 млн. т осадка сточных вод и загрязненного грунта, 10 млн т шлака и пепла мусоросжигательных заводов, более 700 тыс. т металлургических отходов, обломки кабеля, отфильтрованная пыль, масла ПХБ, красители, пестициды, химикаты, использованные шины, пластиковые и радиоактивные отходы, медный шлак, цинковые пластины.

В настоящее время регулирование импорта отходов в Россию определяется следующими положениями:

1) импорт и экспорт радиоактивных отходов не должны осуществляться на основании ст. 50 Закона РФ «Об охране окружающей среды», который запрещает импорт радиоактивных отходов и материалов с целью их размещения и захоронения;

2) лицензии на экспорт и импорт отходов выдаются местными отделениями комитета по охране окружающей среды и природных ресурсов. Действие постановления Правительства РФ распространяется на все виды хозяйственной деятельности на территории страны, за исключением отдельных случаев, предусмотренных законодательством. Контроль за импортно-экспортными операциями осуществляет Государственный таможенный комитет Российской Федерации. Лицензии на импорт и экспорт радиоактивных отходов выдаются в соответствии с порядком, установленным Президентом и Правительством Российской Федерации.

Например, в феврале 1996 г. в Москве состоялась встреча руководителей природоохранных ведомств России и Франции, на которой дана оценка состояния и перспектив двустороннего сотрудничества, намечены конкретные шаги по его дальнейшему развитию. На встрече представители Владимирской области и французской фирмы «Лаваль сервис» подписали документы по реализации проекта сооружения полигона для захоронения бытовых отходов в районе Владимира. Ориентировочная стоимость совместного проекта — 30 млрд руб. (русская часть финансового проекта должна составить примерно 8 млрд руб.). В ноябре, согласно договоренностям сторон, состоялась

на территории Апшеронского месторождения, а также в Тюменской области (Западная Сибирь). Существенное загрязнение почв вызывают золоотвалы предприятий энергетической промышленности, загрязняющие золой пастбища и посевы. Земли загрязняются также бытовыми и сельскохозяйственными отходами, что в совокупности с промышленными загрязнениями приводит к снижению урожайности и ухудшению качества сельскохозяйственной продукции. Одна из важнейших проблем в использовании земель — предотвращение их деградации, вызываемой переуплотнением почв при применении тяжелой сельскохозяйственной техники. Огромные потери сельскохозяйственной продукции на уплотненных почвах вызывают необходимость поиска новых подходов к конструированию техники с уменьшенным воздействием ходовых систем на почву. В последние годы благодаря ужесточению земельного законодательства сократился отвод продуктивных угодий для несельскохозяйственных нужд.

Контрольные вопросы

1. Опишите структуру почвенного покрова Российской Федерации.
2. Назовите сравнительно спокойные зоны европейской России.
3. Чем отличается строение азиатской части РФ от европейской?
4. Каковы особенности почвенного покрова горных систем?
5. Опишите почвенный покров Камчатки.
6. В чем специфика почвенного покрова Тувы?
7. Чем отличается почвенный покров долин крупных рек?
8. Охарактеризуйте азональные почвенные выделы на территории РФ.

ЗАЩИТА БИОСФЕРЫ ОТ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

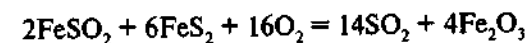
8.1. ЗАЩИТА БИОСФЕРЫ ОТ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТВЕРДЫМИ ОТХОДАМИ

Твердые отходы, поступающие в биосферу за счет техногенной деятельности, можно подразделить на три основные категории: промышленные, сельскохозяйственные и коммунально-бытовые. Наибольшую сложность представляет обезвреживание и утилизация промышленных отходов, существенно превосходящих сельскохозяйственные и бытовые как по масштабам их скапливания, так и по разнообразию состава и свойств.

Практически все виды отходов содержат ценные вещества, и их рациональная утилизация в народном хозяйстве создает для него дополнительные сырьевые ресурсы, охраняя в то же время биосферу от загрязнения.

Утилизация отходов горнодобывающей промышленности. Исследования и полупромышленные испытания этих отходов показали, что они могут быть прекрасным сырьем для пористых заполнителей бетона, строительного кирпича и керамики, штукатурных и кладочных растворов, щебня и других строительных материалов. Перспективно их использование и в качестве глинистого сырья для производства пустотелой строительной керамики и аглопорита — легкого пористого заполнителя для бетонов.

Обогащение угля с целью снижения содержания в нем серы сопровождается образованием углистого колчедана FeS_2 , содержащего 42—46 % серы и 5—8 % углерода, причем только в Подмосковном угольном бассейне запасы углистого колчедана достигают 60 млн. т. Углистый колчедан является потенциальным сырьем для производства серной кислоты. Использование его вместе с другим крупнотоннажным промышленным отходом — сульфатом железа FeSO_4 , образующимся в производстве пигмента диоксида титана TiO_2 , позволяет получать SO_2 для последующего производства серной кислоты. Процесс совместной термической обработки углистого колчедана и сульфата железа может быть выражен суммарным уравнением



Породы вскрыши и попутно извлекаемые породы часто содержат

мел CaCO_3 , который может быть использован для производства белого цемента, строительной извести, стекла. Глинистые сланцы являются хорошим сырьем в производстве портландцемента. Основой для производства почти всех известных видов строительных материалов могут служить так называемые горелые породы — пустые породы, обожженные при подземных пожарах или при самовозгорании терриконов.

Среди извлекаемых при горных работах пород нередко встречаются пластичные глины. Так, в Никопольском бассейне их запасы оцениваются в 430 млн м^3 . Эти глины являются сырьем для производства керамзита — хорошего тепло- и звукоизолирующего материала, служащего пористым заполнителем бетонов, фильтрующим материалом и т. п.

Утилизация твердых отходов металлургии и энергетики. Металлургические шлаки также представляют собой ценное сырье для производства ряда строительных материалов. Так, гранулированные доменные шлаки являются прекрасным материалом для дорожного строительства. В смеси с вязкими битумами они успешно заменяют горячие асфальтобетонные смеси, причем их можно укладывать даже на влажное основание. Битумошлаковые покрытия дорог в 2,5 раза дешевле железобетонных. Сталеплавильные шлаки используются в качестве оборотного продукта (в виде флюса в доменной шихте и вагранках), до 50 % их идет на изготовление щебня. Ряд шлаков с высоким содержанием оксида кальция и фосфатов находят применение в сельском хозяйстве и используются в качестве известковых мелиорантов для кислых почв.

Отвалы шлаки полиметаллических рудников, обогатительных фабрик и предприятий цветной металлургии содержат большое количество железа, меди, цинка, свинца и др. По химическому составу их можно условно подразделить на три группы.

К первой следует отнести шлаки никелевых заводов и некоторую часть отходов медеплавильных заводов, отличающихся низким содержанием цветных металлов и железа. Извлечение металлов из таких шлаков экономически неэффективно, поэтому наиболее целесообразно перерабатывать их в строительные материалы.

Вторую группу составляют медные шлаки, содержащие цинк, свинец, значительные количества железа и малые количества меди. Из этих шлаков целесообразно извлекать Zn, Pb, Sn.

В третью группу можно объединить оловянные и свинцовые шлаки и некоторые медные шлаки с высоким содержанием Zn, Pb, Sn, из которых экономически целесообразно извлечение этих ценных металлов даже без комплексной переработки шлаков.

Золошлаковые отходы тепловых электростанций, выход которых в странах бывшего СССР составляет около 70 млн т в год, близки по составу к металлургическим и также используются в промышленности стройматериалов: силикатного кирпича, аглопористого гравия, цемент-

та. Высокое содержание CaO в золе сланцев и торфа позволяет использовать ее в качестве известкового мелиоранта для улучшения кислых почв.

Зола некоторых углей и нефтей содержит многие металлы, причем их содержание нередко бывает довольно значительным:

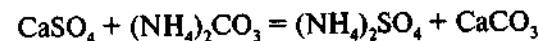
Металлы	Co	Ni	Zn	Ga	Ge	V	Sn
Содержание, г/т	300	700	200	100	500	400	200

В ряде случаев содержание металлов в золе таково, что становится экономически выгодным их извлечение. Так, зола бурых углей некоторых месторождений содержит до 1 кг/т урана; зола торфа содержит значительные количества V, Ca, Cu, Ni, Zn, Pb; в золе нефтей содержание V_2O_5 достигает 65 %. Однако, несмотря на это, утилизация огромных масс зол и шлаков, скапливающихся на золоотвалах ТЭС, в настоящее время осуществляется совершенно недостаточно.

Утилизация твердых отходов химической промышленности. В промышленности неорганического синтеза наибольшее количество твердых отходов дают производства минеральных удобрений и серной кислоты.

При производстве двойного суперфосфата, фосфорной кислоты и в ряде других химических производств образуется крупнотоннажный твердый отход фосфогипс, содержащий 80—90 % гипса, 0,5—0,6 % фосфорной кислоты, 5—6 % глины. Основная масса фосфогипса сбрасывается в отвалы, в которых содержатся десятки миллионов тонн этого отхода. Транспортировка фосфогипса в отвалы и его хранение требуют капитальных и эксплуатационных затрат, составляющих 40 % стоимости сооружения и эксплуатации основного производства.

Огромные массы неиспользованного фосфогипса скопились на Украине (г. Сумы), Северном Кавказе (г. Невинномыск), в Крыму (г. Армянск), в Кыргызстане, Казахстане, Западной Сибири. Между тем фосфогипс может успешно применяться в строительной промышленности вместо дефицитного гипса. На ряде зарубежных предприятий он находит применение как сырье для производства сульфата аммония, для чего разработаны две технологии — жидкостная, по реакции



и газовая, с использованием газообразного аммиака и диоксида углерода:



Возможна переработка фосфогипса в серную кислоту и известь и использование его в качестве химического мелиоранта (почвоулучшителя) для солонцовых почв.

При переработке и обогащении сырья в калийной промышленности ежегодно образуются миллионы тонн твердых галитовых отходов и сотни тысяч тонн глинисто-солевых шлаков, занимающих большие площади под отвалы и шламохранилища.

Галитовые отходы могут быть использованы в качестве вторичного сырья для получения соды, хлора, поваренной соли, хотя их переработка затруднена присутствием сульфатов, хлорида калия и других примесей.

В производстве серной кислоты основными и наиболее «массовыми» отходами являются пиритный огарок и различные шламы, образующиеся в циклонах, электрофильтрах, отстойниках и другой аппаратуре, входящей в схему получения H_2SO_4 . На 1 т кислоты приходится не менее 0,55 т огарка. В настоящее время огарок используют главным образом в цементной промышленности, однако он может найти применение в производстве чугуна и для получения минеральных пигментов — железного сурика, охры, мумии.

Особо токсичные и радиоактивные отходы, по разным причинам не подлежащие переработке, должны быть изолированы от окружающей среды, захоронены. Для захоронения отходов их заключают в металлические капсулы, а затем в кубы из отвердевшего жидкого стекла, рассчитанные на неопределенно долгое время хранения, и помещают под землей, в геологических выработках (брошенные угольные шахты, соляные копи, иногда специально созданные полости). Иногда в контейнерах из материалов, стойких к действию морской воды, отходы опускают в глубокие впадины морского дна.

Захоронение особо опасных отходов — одна из наиболее труднорешимых проблем охраны окружающей среды, так как места для их абсолютно безопасного изолирования от биосферы пока не найдено.

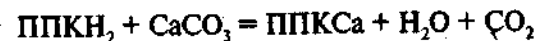
8.2. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРОМЫШЛЕННЫХ И КОММУНАЛЬНО-БЫТОВЫХ ОТХОДОВ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Весьма перспективным является использование ряда промышленных и коммунально-бытовых отходов в сельском хозяйстве, где они могут найти применение в качестве мелиорантов или удобрений. В большинстве случаев производственные отходы могут быть поставлены сельскому хозяйству бесплатно, а использование их на местах, в районах, близких к промышленному предприятию, существенно снижает расходы на транспортировку. Поэтому мелиоративное использование промышленных отходов наряду с социальной и экологической целесообразностью имеет высокую экономическую эффективность.

Для успешного использования промышленных отходов в сельском хозяйстве необходимо глубоко и всестороннее изучение их свойств и влияния на основные агрохимические характеристики почвы и качество сельскохозяйственной продукции.

Применение промышленных отходов для мелиорации кислых почв. Большинство пахотных земель в основных экономических районах относится к кислым почвам: на Дальнем Востоке они составляют 94 % пашни, в Центрально-Нечерноземном районе — 83 %, в Волго-Вятском — до 80 %.

Неблагоприятные агрохимические свойства кислых почв могут быть устранены их известкованием. При этом происходит вытеснение катионов водорода из почвенного поглощающего комплекса (ППК), а образующаяся H_2CO_3 распадается до H_2O и CO_2 :



В качестве известковых мелиорантов могут быть с успехом использованы кальцийсодержащие промышленные отходы различных производств, в том числе:

1) отходы металлургической промышленности (доменные, мартеновские, электроплавильные шлаки, шлак магниевого литья, шлак ванадиевого производства, отходы производства феррохромовых сплавов);

2) золы (зола горючих сланцев, золы уноса ТЭС, каменноугольные и буроугольные золы, торфяная зола);

3) отходы промышленности строительных материалов (карьерные отходы, отходы производства известнякового щебня, отходы цементных заводов, мраморная крошка);

4) отходы свеклосахарного производства (дефекационная и фильтрпрессная грязь);

5) крупнотоннажные отходы ряда других производств, в том числе бумажной, кожевенной, содовой, асбестовой и других отраслей промышленности, а также флотационные отходы, получаемые при обогащении некоторых руд.

В практике известкования кислых почв наиболее широкое употребление нашли шлаки металлургических производств. Прекрасным известковым мелиорантом является мартеновский шлак. Многочисленные исследования свидетельствуют о том, что внесение мартеновского шлака существенно повышает урожай льна, проса, озимой ржи и других культур и положительно влияет на качество сельскохозяйственной продукции.

Хорошим мелиорирующим действием обладают конверторные и электросталеплавильные шлаки, хотя применение последних ограничивается высоким (до 6 %) содержанием в них фтора. Перспективными мелиорантами для кислых почв могут стать шлаки производства ферросплавов и в первую очередь феррохромовый шлак. На севооборотах с просом, картофелем и некоторыми другими культурами феррохромовый шлак превышает по эффективности другие известковые мелиоранты.

Многочисленные лабораторные и полевые исследования свиде-

тельствуют о высокой мелиорирующей эффективности доменного шлака.

Для мелиорации кислых почв были апробированы золы сжигания каменного и бурого углей. Они содержат кальций, магний, фосфор, серу, кремний, имеют щелочную среду и в ряде случаев по влиянию на урожай превосходят известняк.

Наряду с отходами металлургии и теплоэнергетики в мелиорации кислых почв успешно используются отходы производства строительных материалов. Высокую мелиорирующую способность проявляет цементная пыль, содержащая от 10 до 40 % кальция в виде оксида, карбоната и легкогидролизующихся силикатов. Наряду с кальцием цементная пыль содержит значительные количества калия (до 2,0—2,2 %), т. е. является ценным калийным удобрением. Наибольший эффект от внесения цементной пыли проявляется на почвах легкого механического состава, бедных подвижными соединениями калия. Мелиорирующий эффект внесения цементной пыли проявляется практически на всех сельскохозяйственных культурах; на севооборотах с картофелем она оказывает положительное действие не только на урожай клубней, но и на их качество. Внесение в почву цементной пыли способствует интенсивному росту и развитию корневой системы многих культурных растений.

Цементная пыль является более быстродействующим мелиорантом, чем известковая мука, а экономический эффект от прибавки урожая при ее использовании более чем в 5 раз превышает затраты на известкование.

В районах свеклосеяния для улучшения кислых почв с успехом применяется дефека́т (дефекационная грязь) — отход свеклосахарного производства. Он содержит до 70 % карбонатов кальция и магния, 1—2 % фосфора, 0,6—0,9 % калия, до 15 % органических соединений и небольшие примеси серы, азотных соединений и микроэлементов. Его внесение в почву нейтрализует кислотность, улучшает нитратный и фосфатный режимы почвы, ее водно-физические характеристики и в конечном счете приводят к повышению урожайности сельскохозяйственных культур.

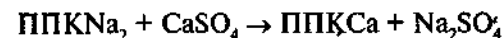
При известковании почв нашли применение флотационные хвосты горнорудной промышленности — отходы, образующиеся при обогащении сернистых руд. Они содержат до 45—46 % Ca, 0,6—1,2 % Mg, 6,5—8,9 % SiO₂, 4,3—7,2 % S. По воздействию на агрохимические характеристики почвы и урожайность сельскохозяйственных культур эти отходы несколько уступают молотому известняку и шлакам металлургической промышленности, но превосходят буроугольные и каменноугольные золы. В мелиорации могут найти применение и флотационные хвосты, образующиеся при обогащении цинково-свинцовой руды, состоящие в основном из доломитовых пород.

Крупнотоннажный известковый отход дает производство некото-

рых изоляционных материалов; шламы, образующиеся при очистке серы, также содержат 50—60 % CaCO₃, 33—43 % CaSiO₃, до 2 % CaSO₄ и MgO. В качестве комплексного мелиоранта — удобрения для кислых почв — был апробирован химически осажденный карбонат кальция, являющийся побочным продуктом обработки фосфатного сырья. Его внесение в почву наряду с нейтрализацией кислотности обогащает почву основными элементами питания растений.

Применение промышленных отходов для мелиорации солонцовых почв. К солонцам и солонцеватым почвам относят почвы, содержащие большие количества обменного натрия. Они обладают неблагоприятными агрохимическими свойствами. Во влажном состоянии солонцовые почвы набухают, становятся вязкими и липкими, в сухом состоянии отличаются твердостью и слитостью. Водопроницаемость их низка и большая часть почвенной влаги остается недоступной растениям. Кроме плохих водно-физических качеств некоторым солонцам свойственна повышенная щелочность, губительно действующая на культурные растения. Особенно высокой щелочностью отличаются солонцы содового засоления.

Отрицательные агрохимические показатели солонцов делают их непригодными для сельскохозяйственного освоения без коренной мелиорации, и, в частности, без необратимого вытеснения поглощенного натрия из почвенного поглощающего комплекса мелиорируемой почвы кальцием:



Во избежание вторичного осолонцевания продукты реакции (в данном случае сульфат натрия) необходимо удалить из корнеобитаемого слоя. Это достигается капитальной промывкой.

Традиционным химическим мелиорантом для улучшения солонцовых почв является гипс (CaSO₄ · 2H₂O), источником которого могут быть как природные гипсосодержащие материалы (гипсовый камень, глиногипс, гаж), так и промышленные отходы (фосфогипс, дефека́т, различные шламы). Однако природный гипсовый камень находит широкое применение в строительной промышленности и ряде других отраслей народного хозяйства. Поэтому для гипсования солонцов целесообразно применение гипсосодержащих промышленных отходов.

Широкое применение в мелиорации солонцов нашел фосфогипс, содержащий 80—90 % CaSO₄. Он гораздо дешевле гипса, обладает более высокой растворимостью, а присутствие в нем водорастворимого фосфора усиливает мелиорирующий эффект. Поскольку этому отходу присуща высокая (до 40—50 %) гигроскопичность, его рекомендуется подсушивать и гранулировать в заводских условиях, снижая содержание свободной влаги до 15 %.

В Ставропольском крае прибавки урожая с мелиорированных

участков колеблются от 10 до 30 %, что в среднем дает дополнительно более 13 ц/га зерна ежегодно.

На луговых солонцовых почвах левобережной лесостепи Украины внесение фосфогипса способствовало повышению урожая зерновых и силосных культур и многолетних трав на 18—25 %.

Фосфогипс находит применение не только как высокоэффективный мелиорант для улучшения солонцовых почв, но и как профилактическое средство, предупреждающее осолонцевание почв при их орошении минерализованными водами, содержащими большое количество катионов натрия.

Для мелиорации солонцов может быть использован шлам — гипсодержащий раствор, образующийся при нейтрализации травильных растворов известковым молоком. Высушенный шлам содержит 60—80 % гипса и микроэлементы (марганец, цинк, медь, никель, хром, молибден, кобальт). При возделывании одно- и многолетних трав внесение шлама повышает урожай в 1,5—2 раза по сравнению с контролем.

На солонцовых почвах Молдавии испытано мелиорирующее действие шлама биохимической промышленности, содержащего 41—74 % органических соединений, 0,7—3,2 % общего азота, 0,21—0,32 % подвижного фосфора, а также соединения кальция, серы и кремния. Шлам является кислотным мелиорантом с pH 3,0—4,5, и его внесение одновременно вызывает рассолонцевание почвы и удобряет ее. Прибавки зерна при использовании биохимического шлама достигали 10—15 ц/га. Ежегодно в Молдавии скапливается до 115—120 тыс. т этого ценного удобрения-мелиоранта, что позволяет мелиорировать до 15 тыс. га солонцов в год.

На солонцовых почвах Донбасса хорошо зарекомендовали себя кальцийсодержащие отходы содовой промышленности — так называемые «шламы белых морей» с содержанием CaCO_3 89—93 %. По своему мелиорирующему действию они превосходят многие мелиоранты, в том числе и дефекат.

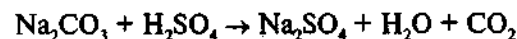
Дефекат свеклосахарного производства используется не только для мелиорации кислых почв, но и для улучшения солонцов. Его применение на солонцеватых почвах Воронежской области дало увеличение урожая сельскохозяйственных культур в 1,5—2 раза, а на орошаемых солонцеватых черноземах Воронежской области внесение 5—10 т/га дефекта сахарных заводов повысило урожай кукурузы на силос с 418 до 525—555 ц/га.

В Ростовской области для мелиорации солонцовых почв используется терриконная порода — отход угольной промышленности, богатый соединениями кальция, железа, серы и содержащий фосфор, калий, микроэлементы. С 1 т терриконной породы в почву поступает 100—120 кг гипса, 80—100 кг оксидов железа, 5—10 кг фосфора, 5 кг марганца, по 100 г цинка и меди. При внесении в солонцовые почвы 20—40 т/га терриконной породы существенно возрастает водопроницаемость и

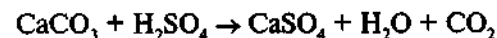
улучшается водно-воздушный режим почв, а присутствие в ней элементов питания растений способствует повышению урожайности сельскохозяйственных культур. Запасы этого отхода в районах угледобычи практически неограничены.

Серная кислота является крупнотоннажным отходом многих отраслей промышленности, в ряде случаев весьма опасным для окружающей среды. Регенерация отработанной серной кислоты (ОСК) — дорогостоящий процесс. Поэтому ОСК, как правило, сливается в отвалы, овраги, выработанные карьеры, загрязняя окружающую среду. Между тем она является весьма перспективным мелиорантом для солонцов содового засоления. Положительный опыт кислования накоплен в Армении и Азербайджане, на Северном Кавказе, в Самарской, Воронежской, Ростовской областях, в Казахстане и Западной Сибири.

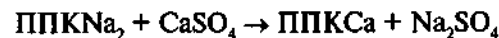
При мелиорации содовых солончаков-солонцов, содержащих карбонат кальция, почву обрабатывают 0,8—1,0 %-ным раствором ОСК с последующей промывкой для удаления побочных продуктов реакции. В результате кислования происходит нейтрализация щелочности



разложение карбонатов с переходом их в сульфаты и гидрокарбонаты кальция и магния



и взаимодействие образовавшегося тонкодисперсного гипса с ППК солонца



с вытеснением обменного натрия. Кислование повышает водопроницаемость солонцов, увеличивает их влагоемкость. Одновременно происходит увеличение содержания подвижных соединений азота и фосфора, улучшение пищевого режима мелиорируемых почв.

Высокая эффективность кислования содовых солонцов отработанной серной кислотой отмечена во всех регионах их распространения. Серная кислота и другие отработанные минеральные кислоты являются быстродействующими мелиорантами.

Хорошие результаты дает внесение в почву серной кислоты с гипсом и с полимерами, причем содержание в почве водопропрочных агрохимически ценных агрегатов размером 1—3 мм повышается в 10—15 раз.

Широкое применение в мелиорации солонцов могут найти травильные растворы металлургической и металлообрабатывающей промышленности, которые наряду с серной кислотой содержат сульфаты железа и других металлов. Особенно богаты микродобавками растворы, образующиеся при травлении легированных сталей, которые содержат хром, никель, молибден, цинк, медь. Кроме того, в травильные рас-

творы из технологических соображений добавляется аммиачная селитра.

Для мелиорации почв содового засоления можно использовать и разбавленную серную кислоту, получаемую из отходящих газов промышленности и теплоэнергетики. Разработанные в настоящее время каталитические методы доокисления SO_2 до SO_3 позволяют извлекать из отходящих газов до 98—99 % SO_2 . Полученная таким путем серная кислота содержит много различных примесей и непригодна для промышленного использования, однако при отсутствии в ней токсикантов может быть пригодна для мелиорации солонцов.

Наряду с промышленными отходами, содержащими минеральные кислоты, широкое применение в мелиорации могут найти отходы, в состав которых входят гидролитические кислые соли. Примером таких мелиорантов может служить сульфат железа FeSO_4 , входящий в состав многих отходов химической, металлообрабатывающей и других отраслей промышленности. Подвергаясь гидролизу в почве, FeSO_4 образует гидроксид железа и серную кислоту, которая нейтрализует щелочную реакцию почвенного раствора и образует свежесажженный мелкодисперсный гипс, вытесняющий из ППК солонца обменный натрий. Мелиорирующий эффект сульфата железа усиливается за счет седиментационного воздействия катиона железа на дисперсные фракции почвы, в результате чего снижается дисперсность мелиорируемой почвы, повышается степень ее оструктуренности, улучшаются фильтрационные свойства. Вместе с тем наблюдающееся при внесении железного купороса повышение концентрации подвижного железа в почве приводит к химической фиксации доступного фосфора и ухудшению фосфатной обеспеченности почв. Поэтому почвы, мелиорируемые сульфатом железа, нуждаются в фосфорных удобрениях. Многократными полевыми исследованиями отмечен высокий мелиорирующий эффект сульфата железа на содовых солонцах. При его внесении существенно улучшаются агрохимические характеристики почвы и повышаются урожаи основных сельскохозяйственных культур.

Рассмотренные примеры использования промышленных отходов для улучшения малопродуктивных солонцовых почв далеко не исчерпывают всех возможностей повышения почвенного плодородия, которые дает целенаправленная рекуперация отходов производства. Анализ исследований, выполненных за последние десятилетия в области мелиоративного использования промышленных отходов, показывает, что все регионы нашей страны располагают достаточными ресурсами материалов, пригодных для коренного улучшения солонцовых и кислых почв.

Применение промышленных и коммунальных отходов в качестве органических удобрений. По данным ведущих научных учреждений для создания бездефицитного баланса гумуса в целом по странам бывшего СССР требуется ежегодно вносить в почву 6,5 т/га органических

удобрений (в пересчете на подстилочный навоз). Однако во многих регионах уже давно имеет место дефицит традиционных форм органических удобрений (отходов животноводства, птицеводства, растениеводства) и поиск новых ресурсов органических удобрений является важной задачей. Таким резервом могут стать отходы коммунального хозяйства (твердые бытовые отходы, осадки сточных вод), а также промышленные отходы, содержащие органические вещества.

Осадки сточных вод (ОСВ) составляют по стране около 4 млн т в год в пересчете на сухое вещество. В таком количестве ОСВ содержится 80 тыс. т азота, 80 тыс. т фосфора и 8 тыс. т калия. К 2000 г. общее количество ОСВ в стране повысилось более чем вдвое, а используется его не больше 20 %. Основные факторы, ограничивающие использование ОСВ:

1) неудовлетворительные физические свойства осадка с иловых площадок;

2) слабое внедрение на станциях очистки сточных вод передовых технологий по подготовке ОСВ к использованию в сельском хозяйстве;

3) отсутствие у потребителя данных об их удобрительной ценности, особенностях использования и токсикологической безопасности.

Удобрительная ценность осадков сточных вод определяется не только содержанием азота, фосфора и калия, но и присутствием ряда микроэлементов, необходимых растениям (бора, молибдена, марганца, цинка). Содержание солей некоторых других металлов (кадмия, свинца, хрома, ртути) ограничивает применение ОСВ как удобрения, поскольку они токсичны для растений, животных и человека.

Основной операцией подготовки осадков сточных вод является получение продукта, отвечающего требованиям санитарии, т. е. обеззараженного. Для полного обеззараживания яиц гельминтов ОСВ на иловых площадках должен находиться не менее трех лет с момента последней подачи. В целях ускорения обеззараживания ОСВ компостируют с твердыми органическими наполнителями (торф, опилки, бытовые и индустриальные отходы).

Обязательным условием применения ОСВ и компостов в качестве удобрения является соблюдение требований охраны окружающей среды. Их используют на ровных участках, не подверженных водной эрозии, с уровнем грунтовых вод не выше 40 см от поверхности почвы. При внесении удобрений на мелиорированных площадях вдоль магистральных каналов следует оставлять защитные полосы шириной не менее 30 м.

Дополнительным источником пополнения ресурсов органических удобрений являются твердые бытовые отходы (ТБО). Для использования их в сельском хозяйстве ТБО компостируют на мусороперерабатывающих заводах, однако в настоящее время этой переработке подвергается лишь около 3 % их общего количества, образующегося в стране (приблизительно 1,5 млн т).

Компост на основе бытовых отходов по своим химическим и санитарным показателям должен отвечать нормам, разработанным Академией коммунального хозяйства совместно с санитарными и сельскохозяйственными организациями.

Таблица 75. Состав компоста на основе бытовых отходов

Показатель	Норма
Содержание влаги, %, не более	50
Органическое вещество общее на сухую массу, %, не менее	40
Содержание питательных элементов на сухую массу, %, не менее:	
азот	0,8
фосфор	0,5
калий	0,4
Размер частиц компоста (кроме стекла), мм, не более	25
Содержание пластических масс, %, не более	0,9
Содержание балластных включений (камни, металл, резина), %, не более	2,5
Титр кишечной палочки, г, не менее	0,01
Содержание солей тяжелых металлов на сухую массу, %, не более:	
свинец	0,01
кадмий	0,0003
хром	0,01

Компосты из бытовых отходов обладают высокими агрономическими качествами (табл. 76).

Таблица 76. Эффективность применения компоста на основе ТБО при выращивании овощных культур на пойменно-луговой почве (опытно-производственное хозяйство «Быково» Раменского р-на Московской обл.)

Варианты опыта	Урожай, т/га			
	капуста Амагер 611	капуста Московская поздняя 9	морковь Лосиноостровская 13	свекла Бордо 237
Без удобрений	60	58	76	55
Навоз, 30 т/га	65	67	80	69
Компост, 30 т/га	66	71	76	67

Значительным ресурсом органического вещества являются древесные отходы (кора, опилки, щепа), в больших количествах скапливающиеся в зоне деятельности деревообрабатывающих комбинатов. По подсчетам специалистов, запасы этих отходов достигают 20—30 млн т в год, а используется из них не более 10 %.

Кора содержит более 85 % органических соединений, 40 % которых относится к легкоразлагаемым. Они обогащают почву углеродом, стимулируют ее биологическую активность. Прочность, упругость,

высокая фильтрационная способность коры улучшают водно-физические свойства почвы, а ее трудноразлагаемая часть обогащает почву лигнином и дубильными веществами, необходимыми для гумусообразования.

Кору деревьев, опилки и другие древесные отходы применяют для мульчирования почвы, приготовления искусственного грунта для теплично-парниковых хозяйств, как подстилку на птицефермах и птицефабриках с последующим использованием в качестве удобрения.

Кора широко используется для приготовления различных компостов с минеральными и органическими удобрениями. К измельченной коре, предназначенной для компостирования, предъявляются определенные требования:

Влажность, %, (по массе)	65—75
Примесь древесины, %, по массе, не более	15
Содержание частиц размером более 10 мм, но не свыше 40 мм, % по массе, не более	40
Загрязнение минеральными маслами, мазутом, пропиточными веществами, наличие металлических примесей	Не допускается

Для приготовления компостов используют подстилочный и бесподстилочный навоз, птичий помет; их соотношение с корой зависит от влажности исходных компонентов и колеблется от 1:1 до 2:1, соответственно.

Древесная кора является хорошим субстратом для компостирования с активным илом из биоотстойников очистных сооружений, который имеет щелочную реакцию и богат соединениями азота.

Для ускорения процесса компостирования и обогащения компоста элементами питания растений в его состав вводят минеральные удобрения, в первую очередь азотные, причем целесообразно использовать удобрения, содержащие азот в аммонийной форме (карбамид, аммиак), так как в этом случае нейтрализуется кислотность коры.

Готовый компост должен удовлетворять следующим требованиям:

Влажность, %:	
оптимальная	65
максимальная	75
Кислотность (рН _{KCl}), не ниже	6,0 — 6,5
Содержание в сухом остатке, не менее	
азота	1,0 — 1,2
фосфора	1,5
калия	0,4
Отношение C : N, не более	40 : 1
Внешний вид	Рассыпчатая масса темно-коричневого цвета

В зависимости от типа коры и степени измельчения частиц компосты содержат 55—85 % органических веществ, имеют плотность 0,18—0,30 г/см³, комковатую структуру и влагоемкость 250—350 г воды на 100 г сухого вещества. Благодаря высокому содержанию кальция компосты из коры могут стать эффективными мелиорантами: они не только улучшают рост растений, уменьшают их заболеваемость корневой гнилью, но и почти полностью подавляют развитие нематод.

Древесную кору использовали для обогащения почвы органическим веществом и без компостирования, запахиванием на небольшую глубину. Внесение в опытах измельченной коры дозой 125 м³/га улучшало структуру почвы, повышало ее влагоемкость. Период разложения в почве коры хвойных пород, измельченных до размеров около 5 см, достигает двух лет. Однако при использовании некомпостированной коры необходимо одновременное внесение в почву азотных удобрений, так как при высоком содержании углерода кора содержит мало азота, необходимого для нормальной жизнедеятельности микроорганизмов, способствующих ее разложению.

Аналогичное применение могут найти в сельском хозяйстве опилки. Все виды опилок улучшают физические свойства почв, повышают их порозность и водоудерживающую способность, снижают плотность тяжелых глинистых почв. Как и древесная кора, опилки содержат мало азота и их целесообразно применять совместно с азотными удобрениями.

В России проводятся многочисленные исследования в области утилизации в сельском хозяйстве избыточного гидролизного ила и других отходов гидролизных и целлюлозно-бумажных заводов. После нескольких лет хранения в отвалах гидролизный ил превращается в рыхлую пористую массу темно-бурого цвета, по виду напоминающую перегной.

Гидролизный ил является ценным органическим удобрением. Он содержит более 77 % органического вещества, до 3,8 % азота, в том числе 1,6 % в легкогидролизуемых формах, до 1,1 % подвижного фосфора и до 0,3 % калия. Кроме этих основных элементов питания растений гидролизный ил содержит 10—18 % кальция, серу, железо, магний, ряд микроэлементов, необходимых растениям, физиологически активные вещества (витамины, ферменты). При внесении его в почву активизируется ее микробиологическая и ферментативная деятельность, улучшается азотно-фосфорный режим.

Внесение гидролизного ила в количестве 30 т/га с добавлением калийных удобрений повышало в опытах урожай клубней картофеля на 30—80 %, а нарастание сухой массы клевера увеличивалось в 2,5 раза по сравнению с вариантом полного минерального удобрения. Применение гидролизного ила существенно повышало продуктивность естественных кормовых угодий.

Гидролизный ил и другие отходы целлюлозно-бумажной промыш-

ленности могут быть использованы и в форме компостов с другими органическими и минеральными удобрениями.

Не менее ценным органическим удобрением является другой крупнотоннажный отход гидролизного производства — лигнин, который представляет собой твердый остаток, образующийся после обработки древесины серной кислотой. В его состав входят лигнин древесины, полисахариды, не смытые после гидролиза, моносахариды, минеральные и органические кислоты, зольные элементы и некоторые другие соединения.

Внесенный в почву в чистом виде лигнин оказывает угнетающее действие на многие сельскохозяйственные культуры и снижает их урожайность. Предложены различные технологии его доработки с целью использования в качестве удобрения, в том числе компостирование лигнина с минеральными удобрениями и обработка аммиачной водой. Так, для получения 100 т компоста в 94—95 т лигнина с влажностью 60—65 % добавляется 4 т фосфоритной муки и 1—1,2 т хлорида калия, причем соотношение компонентов может изменяться в зависимости от агрохимических характеристик почвы и потребностей возделываемой культуры. Перед внесением в почву компост обрабатывают 25 %-ным водным раствором аммиака из расчета 2,5 т на 100 т компоста. Полевые испытания лигниновых компостов показали их высокую эффективность: при внесении 30 т/га прибавка урожая картофеля составила 22 ц/га, зерна озимой ржи — 4,2 ц/га. Внесение под посевы хлопчатника 2—5 т/га лигнина, обработанного аммиачной водой, ускоряет цветение и плодообразование растений и повышает урожай на 15—20 %. Для компостирования лигнина наряду с минеральными удобрениями используют помет и подстилочный и бесподстилочный навоз.

8.3. РЕКУЛЬТИВАЦИЯ НАРУШЕННЫХ ПРОМЫШЛЕННОСТЬЮ ТЕРРИТОРИЙ

Развитие городского и промышленного строительства, прокладка инженерных и транспортных коммуникаций и особенно расширение добычи полезных ископаемых привели к резкому возрастанию территорий с нарушенными почвами и рельефом. За вторую половину XX в. земная поверхность претерпела большие изменения, чем за всю предыдущую историю человечества. Масштабы этих изменений можно сопоставить лишь с последствиями катастрофических явлений природы. Так, влияние горнодобывающей промышленности на природные ландшафты акад. В.И. Вернадский (1965) назвал «катастрофическим антропогенным».

Нарушенные земли — это земли, утратившие свою хозяйственную ценность или являющиеся источником негативного воздействия на окружающую среду в связи с изменением рельефа, почвенного покрова,

гидрологического режима в результате деятельности горнодобывающей или других отраслей промышленности.

Во многих странах большие площади земель разрушаются горнодобывающей промышленностью при открытом способе добычи полезных ископаемых. На месте плодородных земель возникают обширные пространства, лишенные растительного покрова и плодородного гумусового горизонта — «техногенные пустыни».

В странах бывшего СССР площади нарушенных земель достигают 2 млн га, в том числе добычей торфа — 900 тыс. га, цветных металлов — 520, нерудных ископаемых — 280, каменного и бурого угля — 110, химического сырья — 60, железной и марганцевой руд — 60 тыс. га (Н.В. Разумихин, 1987). По современным оценкам, зона вредного воздействия горнопромышленных разработок с учетом загрязнения атмосферы, природных вод, почвенного покрова и растительности примерно на порядок больше территории горного отвода. Все нарушенные территории подразделяются на две группы: земли с насыпным грунтом (промышленные отходы, отвалы подземных горных разработок) и территории, поврежденные в результате выемки почвогрунта (карьеры, отвалы).

Восстановление нарушенных территорий проводят в различных целях: для дальнейшего сельскохозяйственного использования в земледелии, садоводстве; под лесные насаждения, под водоемы, жилищное и капитальное строительство. Эффективным способом рекультивации является восстановление нарушенных земель путем посадки древесных пород или выращивания сельскохозяйственных культур на предварительно внесенном плодородном грунте, покрывающем отвалы. Древесные породы подбирают в зависимости от кислотности и механического состава грунта. Перед облесением рекомендуется высевать многолетние травы. Так, на Урале при озеленении терриконов и каменистых россыпей используют террасирование, посев злаков и бобовых с внесением торфа, с последующей посадкой вяза, ивы, кизильника. На отвалах фосфоритных разработок выращивают сосну и березу; на отвалах бурого угля — дуб, березу, сосну, белую акацию; при рекультивации гравийных и сланцевых карьеров — березу и сосну.

К концу XX столетия более чем на половине поверхности суши Земли естественные ландшафты сменились антропогенными, среди которых можно выделить агроландшафты (полевые и пастбищные), ландшафты лесохозяйственные, горнопромышленные, селитебные (сельские и городские) и рекреационные. Наиболее глубокие изменения природных ландшафтов происходят в районах горных работ.

В горнодобывающей промышленности наиболее прогрессивным является открытый способ добычи полезных ископаемых, при котором производительность труда в 5—6 раз выше, а себестоимость продукции в 2—3 раза ниже, чем при подземных разработках. Но именно ведение открытых горных работ является наиболее «землеемким» и сопровож-

дается наиболее существенными изменениями ландшафта и гидрогеологических условий района разработок и нарушением почвенного покрова на значительных территориях. Таким образом, прогресс горного дела оборачивается резким уменьшением площади биологически продуктивных земель и опасными нарушениями экологического равновесия.

При проведении горных работ происходит коренное изменение литогенной основы ландшафта и связанные с ним изменения направления и скорости протекания всех химических процессов, что нередко приводит к извлечению на поверхность и(или) образованию токсичных соединений. Масштабы этих явлений настолько велики, что в науке сформировалось представление о *техногенном неорельефе*. Его формы определяются применением той или иной формы вскрышных работ и способами перемещения извлеченной на поверхность земли породы. Выделяют два основных типа неорельефа: положительный (аккумулятивный), к которому относятся отвалы, терриконы, насыпные и намывные поверхности, и отрицательный (выработанный) — шахты, карьеры, разрезы, выработки и т. д. Линейные размеры этих новых форм рельефа бывают довольно значительными: их высота нередко достигает 50—80 м, протяженность — 1,5—2 км. В зоне формирования неорельефа возникают эрозионные, денудационные* и стоковые процессы, вследствие которых протекает загрязнение и заиливание водоемов.

При современной технике глубина карьеров достигает 500 м, ширина карьерного поля — до 5 км, для размещения горных пород, отсыпаемых в отвалы, требуются тысячи гектаров. При такой глубине выработок неизбежны серьезные нарушения гидрологического режима, приводящие к истощению подземных и поверхностных вод.

Для горнопромышленных ландшафтов характерна высокая степень загрязнения почвенного покрова, природных вод и атмосферы продуктами выветривания горных пород, промышленными выбросами, газами горящих отвалов и терриконов.

Закрытые (шахтные) разработки полезных ископаемых часто приводят к опусканию земной поверхности на 6—7 м, иногда на больших площадях, что приводит к разрушению зданий, коммуникаций и вызывает необходимость перемещения целых населенных пунктов на новые места. Эти явления характерны для Донбасса и Кузбасса, а за рубежом имели место в Верхнесилезском каменноугольном бассейне и в центральных районах Англии.

В табл. 77 приведена классификация техногенных нарушений

* Денудация — перемещение рыхлых минеральных масс (водой, ветром и т. д.) с более высоких уровней на более низкие.

природной среды при горных работах, предложенная В.Д. Горловым (1976).

Таблица 77. Классификация техногенных нарушений природной среды при горных разработках

Вид	Тип	Группа
Ландшафтные нарушения	Выработанные пространства и провалы	1. Котлованы карьеров 2. Траншеи и выработки последних заходок 3. Провалы от подземных работ 4. Нагорные канавы
	Отвальные площади	1. Внутренние и внешние породные отвалы, сложенные из грунтов с благоприятными физико-механическими и агробиологическими свойствами 2. То же, гидроотвалы и хвостохранилища 3. То же, с неблагоприятными свойствами пород
	Земельные участки под промышленными объектами	1. Здания и сооружения 2. Внутривзрывные дороги, ЛЭП и другие инженерные сети и коммуникации
Экологические нарушения	Изменение гидрогеологических условий района разработки	1. Обезвоживание территорий 2. Закисление поверхностных и грунтовых вод
	Загрязнение прилегающих территорий, воздушного и водного бассейнов	1. Эрозия, выветривание, размыв породных отвалов 2. Пыление при отвалообразовании 3. Горение породных отвалов 4. Газопылевое загрязнение при взрывных работах 5. Загрязнение при бурении, погружно-транспортных и других работах
	Сейсмические нарушения	Разломы и подвижки при взрывных работах и горных ударах

Быстрый рост и расширение масштабов горных разработок, сопровождающиеся отчуждением земельных угодий, разрушением естественных ландшафтов и загрязнением природной сферы, остро ставят вопрос о необходимости *рекультивации*.

Рекультивация — восстановление благоприятных природных свойств территорий, где завершены горные работы, должна базироваться на экологических нормативах. В зависимости от степени загрязнения мероприятия по рекультивации будут различными.

Рекультивация ландшафта включает комплекс горно-технических

мелиоративных, сельскохозяйственных или лесохозяйственных и инженерно-строительных работ. На первом — горно-техническом — этапе осуществляется восстановление первоначального рельефа и подготовка территории к последующей биологической рекультивации, предусматривающей работы по восстановлению почвенного покрова и растительности. Методы рекультивации зависят от состава вскрышных пород, технологии ведения горных работ, природных условий местности. Как правило, земли, изъятые у сельского хозяйства, восстанавливаются под сельскохозяйственные угодья. В густонаселенных промышленных районах, где дефицит пахотных земель особенно ошутим, предпочтение также отдается сельскохозяйственному или рекреационному восстановлению рекультивируемых территорий. Однако для возвращения нарушенных земель в сельское хозяйство необходим анализ химического состава и свойств пород вскрыши и их агрономическая оценка. Результаты такого исследования позволяют проектировать работы таким образом, чтобы избежать вынесения бесплодных или фитотоксичных пород в верхние слои отвалов, предусмотреть их селективную вскрышку с последующим захоронением на 1—3 м под породами с более благоприятными свойствами. При рекультивации территорий старых горных выработок необходима столь же тщательная агрохимическая оценка плодородия пород, составляющих отвалы.

В Почвенном институте им. В.В. Докучаева (Н.И. Горбунов и др., 1970) разработана классификация отвальных пород, которая с учетом их минералогического, механического и химического состава и некоторых физико-химических характеристик позволяет разделить породы на четыре категории по их пригодности для сельскохозяйственного освоения и наметить приемы для их улучшения (табл. 78).

Перед началом вскрышных работ организуют отбор проб почвы и почвообразующих пород, выполняют их химический анализ и агрономические исследования, выбирая вид будущего освоения этих земель. Слой плодородной почвы, не смешивая его с породами вскрыши, снимают с площади, подготавливаемой к разработке, обеспечивая продвижение фронта работ не более чем на один год. Если снятую почву нельзя сразу же перенести на заранее выбранные участки, расположенные на ровных, возвышенных и сухих местах, укладывают там в бурты высотой 5—10 м и засевают одно- или многолетними травами во избежание эрозии.

При оптимальной организации рекультивационных работ гумусный слой почвы не складывают, а сразу наносят на спланированную бульдозерами поверхность отработанного участка рудника или карьера. Свежие отвалы легче поддаются планировке, дают равномерную осадку и практически в течение одного года обрабатываются и возвращаются в сельское хозяйство. После 3—6 мес. интенсивной усадки проводится повторная планировка участка и начинается его биологическое освоение.

Таблица 78. Признаки пригодности почвообразующих пород для сельскохозяйственного использования (Н.И. Горбунов)

Категория	Степень пригодности для сельскохозяйственного освоения	Балл	Минералогический состав	Соли, %	pH водной суспензии	Подвижный Al, мг на 100 г почвы	Na, % от емкости поглощения	Фракция < 0,01 мм, %	Гумус, %	Водопрочная структура
1	Вполне пригодные	100	Смесь гидрослюда, монтмориллонита, вермикулита, хлорита, каолинита, кварца, смешаннослойных минералов	0—0,1	5,5—8,3	0—2	0—10	20—45	1	Хорошая
2	Пригодные (хорошие)	70—50	То же	0,1—0,2	4,5—8,3	2—4	0—10	20—45	1	Удовлетворительная
3	Пригодные, но нуждающиеся в улучшении (удовлетворительные)	50—30	Преобладание монтмориллонита, кальцита, каолинита, кварца	0,2—0,3	3,4—4,5	5—10	15—25	8—10 45—60	1	Нет
4	Непригодные или нуждающиеся в коренном улучшении (неудовлетворительные)	30—20	Много пирита, гетита, галита, сульфатов, высокодисперсных минералов	0,3—0,5	3,4—9,0	15	25	0—5 60—70	1	•

Биологическая рекультивация направлена на создание на рекультивируемом участке почвенного профиля и повышение его плодородия. В пределах искусственно насыпаемого или намываемого слоя должен быть сформирован корнеобитаемый горизонт, мощность которого зависит от назначения участка: для зерновых культур и многолетних трав он должен быть не менее 0,8 м, для плодовых культур — 1,5—2 м.

Корнеобитаемый слой рекомендуется формировать из почвенной массы и лёссовидных карбонатных суглинков, причем мощность собственно гумусового слоя может колебаться от 0,3 до 0,8 м, что зависит главным образом от наличия плодородных почв. Нижняя часть корнеобитаемого слоя формируется из грунтов с благоприятными водно-физическими свойствами.

По данным Днепропетровского сельскохозяйственного института, в степной засушливой зоне Украины с черноземными почвами возможно и целесообразно создать на восстанавливаемых территориях почвенный профиль повышенного плодородия. Поэтому рекомендуется отсыпку верхней части отвальных площадей производить в три слоя: внизу слой красно-бурых глин толщиной 2—3 м, затем слой песка 0,5—0,6 м, на который наносят чернозем слоем 0,5—1 м. Такой вариант создает оптимальные условия для орошения и обеспечивает высокое плодородие рекультивируемых участков.

Если грунт отвалов относится к 3-й или 4-й категории, его покрывают слоем почвообразующих пород (лёссовидные суглинки, супеси и т. д.). В случае крайне неблагоприятных агрометеорологических показателей вскрышных пород (повышенное содержание фитотоксичных солей, очень низкое или очень высокое значение pH) перед нанесением плодородного слоя проводят коренную химическую мелиорацию подготовленного участка. При такой постановке работ карьер из года в год перемещается над рудным телом, оставляя после себя не бросовые земли, а полностью восстановленные сельскохозяйственные угодья.

Гораздо меньших затрат требует лесная рекультивация. Она может осуществляться на токсичных грунтах и в неблагоприятных условиях рельефа и потому имеет гораздо большее распространение. Она имеет почво- и водоохранную, а также рекреационную направленность. На местах старых карьеров проводится водная рекультивация, т. е. создаются водоемы для образования резервов промышленной или питьевой воды и организации рекреационных центров и зон. В нашей стране считается оптимальным соотношение площадей, восстанавливаемых под лес и пашню, равное 3 : 2.

Четко разграничить методы и цели отдельных видов рекультивации практически невозможно, обычно они сочетаются на одной и той же территории. Так, откосы отвалов обычно отводятся под облесение, на распланированной поверхности внутренних отвалов после формиро-

вания почвенного слоя восстанавливаются пахотные земли, а карьеры и выемки затопляются водой.

При правильно выбранной технологии полное возвращение многих нарушенных земель в хозяйственную деятельность осуществляется за 4—5 лет. В настоящее время площадь рекультивированных земель в России составляет около трети общей площади нарушенных. По данным Н.В. Разумихина (1987), в 1971—1975 гг. было восстановлено 180 тыс. га земель, в 1976—1980 гг. — более 500, в 1981—1984 гг. — 594. В 1986—1990 гг. было рекультивировано около 600 тыс. га нарушенных земель.

Горные работы — далеко не единственная причина возникновения нарушенных земель. Немало их появляется в результате прокладки транспортных магистралей, трубопроводов, линий электропередач, что всегда сопровождается ухудшением качества почвенного покрова и растительности прилегающих территорий, а зачастую и вырубкой больших массивов лесов. Так, строительство 1 км дороги при ширине просеки 10—15 м требует вырубки леса на площади 1—1,5 га. Широко используемая на севере бездорожная транспортировка грузов на самоходных установках уже привела к массовому нарушению и даже уничтожению почвенного и растительного покрова тундры. В зоне пустынь и полупустынь нарушенные земли возникают при бездорожной транспортировке нефтяных вышек и проведении геологоразведочных работ.

8.4. РЕКУЛЬТИВАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

В общей проблеме охраны природы и рационального использования природных ресурсов важное место занимает охрана почв от химического загрязнения, рекультивация загрязненных земель.

Охрана почв от химических загрязняющих веществ предполагает такие превентивные мероприятия, как правильное хранение токсичных отходов различных производств, снижение выбросов вредных веществ в окружающую среду, создание мало- и безотходных технологий, строгий контроль при использовании пестицидов, разумное, экологически оптимальное применение минеральных и органических удобрений.

Почва имеет значительную емкость поглощения по отношению к химическим загрязняющим веществам. В ней протекают процессы трансформации различных соединений, в том числе и экологически опасных, причем возможно превращение их в малотоксичные, инертные или малодоступные для растений соединения и возрастание относительной токсичности химических соединений в результате растворения их в кислой среде. Химические загрязняющие вещества

задерживаются почвой на различных геохимических барьерах — карбонатном, окислительно-восстановительном.

Несмотря на протекторные свойства почвы, существуют пределы и уровни техногенного воздействия на окружающую среду, превышение которых приводит к необратимым последствиям. В экстремальных случаях техногенное воздействие вызывает такое глубокое изменение свойств почвы, что рекультивация возможна только в случае создания нового почвенного слоя, это требует длительного времени. Поэтому особое значение имеет рекультивация, восстановление техногенно нарушенных земель, а также превентивные меры.

Наиболее прогрессивным превентивным природоохранным мероприятием является создание новых мало- и безотходных технологий, установка современных очистных сооружений. Например, на Чимкентском «винцовом комбинате» использование новых фильтров и труб большей высоты позволили значительно сократить выбросы тяжелых металлов в окружающую среду, что подтвердили повторные обследования в этом регионе спустя 10 лет. Вопреки предварительному прогнозу содержание тяжелых металлов в верхних горизонтах почв повысилось незначительно.

Наиболее радикальная мера борьбы с загрязнением почв — удаление поверхностного загрязненного слоя, покрытие его незагрязненным мощным слоем, исключающим перемещение металлов из почвы в растения (К. Реуце, С. Кырстя, 1986). Такой способ является весьма дорогостоящим и его следует применять при содержании тяжелых металлов в почвах, превышающих установленные нормативы ПДК в 100 и более раз.

Эффективный прием, снижающий подвижность тяжелых металлов и способствующий закреплению их в малоподвижной, недоступной растениям форме, — известкование. Этот прием носит зональный характер, не является универсальным и его успешно применяют в гумидных районах с избыточным увлажнением. Известкование нейтральной или слабощелочной почвы с целью снижения подвижности и фитотоксичности металлов, как показали многочисленные исследования, неэффективно. Такой прием целесообразен только на почвах с повышенной концентрацией водорода, подвижного алюминия, железа, марганца (Ю.В. Алексеев, 1987).

Органическое вещество — прекрасный инактиватор тяжелых металлов в почве. Оно повышает буферность почвы, способствует снижению токсического действия тяжелых металлов, концентрации солей в почвенном растворе, уменьшению фитотоксичности многовалентных тяжелых металлов и препятствует поступлению их в растения. Наглядно это проявляется на легких почвах с малой емкостью катионного обмена. Поэтому наиболее простой способ улучшения песчаных и легкосуглинистых почв — внесение высоких доз органических удобрений. Определенные трудности при их внесении

вызывает неоднозначное поведение тяжелых металлов в почвах после компостирования. Например, при компостировании почвы с органическими удобрениями в наших исследованиях увеличивалась подвижность тяжелых металлов, что проявилось в увеличении содержания обменной и органической фракций тяжелых металлов. Повышение подвижности может быть обусловлено минерализацией органического вещества, а также образованием комплексных соединений тяжелых металлов с органическими лигандами. Подвижные соединения тяжелых металлов могут непосредственно использоваться микроорганизмами, поглощаться растениями, поступая в пищевые цепи и угрожая здоровью человека.

При рекультивации легких почв, загрязненных тяжелыми металлами, в качестве эффективного приема иногда применяют *глинование* — внесение глин, содержащих алюмосиликаты типа монтмориллонита (Г.В. Добровольский, Л.А. Гришина, 1985). Этот прием, к сожалению, требует существенных затрат и технологически трудно выполним.

В последние годы более распространено использование природных сорбентов, таких, как цеолиты (например, клинопиллолит), месторождения которых имеются на территории СНГ. Исследования А.И. Обухова (1990) показали, что наибольшую эффективность цеолиты проявляют на сильнозагрязненных почвах, значительно влияя на снижение подвижности тяжелых металлов, причем действие цеолитов усиливается при внесении навоза или различных нетрадиционных удобрений.

Возможен и другой путь снижения фитотоксичности тяжелых металлов с помощью ионообменных смол, содержащих карбоновые и гидроксильные группы, которые вносят в загрязненную почву в виде гранул или порошка.

Существенного уменьшения фитотоксичности можно добиться таким эффективным приемом восстановления почв, как *химическое осаждение*. При химическом осаждении происходит образование труднорастворимых солей, например ортофосфорной или угольной кислот, с катионами тяжелых металлов. Этот прием наиболее эффективен при сильном техногенном загрязнении почв, так как для образования труднорастворимого осадка необходима высокая концентрация ионов металлов.

В качестве способа рекультивации загрязненных почв можно рекомендовать внесение фосфорных удобрений, что позволяет восполнить недостаток фосфора, помимо основной задачи — снижения фитотоксичности тяжелых металлов. В этом случае необходим постоянный контроль за содержанием фтора и кадмия, поскольку возможно вторичное загрязнение этими элементами.

Кроме физических и химических приемов по восстановлению загрязненных тяжелыми металлами почв, применяют *агротех-*

нические приемы, используя различную устойчивость растений к высокому содержанию тяжелых металлов. Растения, устойчивые к воздействию тяжелых металлов, встречаются как среди дикорастущих, так и среди культурных видов, например хлопчатник, свекла, некоторые бобовые и лекарственные растения. Эти растения не следует использовать в пищу и на корм скоту без специальной обработки.

Хороший прием — применение специальных севооборотов, что особенно актуально для территорий интенсивного выпадения загрязняющих веществ, находящихся под сельскохозяйственным использованием. Загрязненные почвы, не подлежащие рекультивации, можно рекомендовать под лесопосадки, для выращивания цветов или декоративных кустарников.

Эффективным способом борьбы с *радиоактивным загрязнением* является закрепление радионуклидов органическим веществом с образованием нерастворимых комплексов (хелатов). В большинстве почв повышение рН, количества обменного калия и кальция способствует сорбции радионуклидов (например, стронция). Глинистые минералы хорошо фиксируют такие радионуклиды, как стронций, цезий.

Для почв, загрязненных *нефтью, нефтепродуктами, канцерогенными углеводородами*, характерно повышенное содержание азотфиксирующих, денитрифицирующих и сульфатредуцирующих микроорганизмов, поэтому один из приемов восстановления таких почв основан на ускорении разложения азота путем внесения органических азотсодержащих удобрений и специфических микроорганизмов. Оптимизация почвенных режимов, создание оптимальных соотношений C : N благоприятствует минерализации нефтяных отходов и сокращает время очистки почв от загрязняющих веществ. При очень интенсивном, глубоком загрязнении почв нефтью и нефтепродуктами (особенно в южных районах) рекомендуется удаление нефтенасыщенных горизонтов и их захоронение с последующим созданием насыпных искусственных плодородных горизонтов.

Для очищения почв от остаточных количеств *пестицидов* используют целый комплекс мер: внесение активированного угля, снижающего активность флуометурона; внесение специальных белковых либо синтетических органических препаратов, поглощающих пестициды или способствующих их быстрому разложению; внесение специфических видов микроорганизмов в почвы, где применялись дифенамид, дикамба и амибен. Для очищения почв от атразина используют посевы кукурузы, сорго, сахарного тростника на фоне высоких доз органических и минеральных удобрений. В настоящее время разработаны математические модели, позволяющие прогнозировать процессы накопления и разложения пестицидов в агроэкосистемах (К. Рэуце, С. Кырста, 1986).

Все работы по охране и рациональному использованию почв и земельных ресурсов основаны на хорошо проработанной схеме перспективного использования земельных фондов страны, с учетом специальных видов природного и хозяйственного планирования, в том числе почвенно-географического, геоботанического, земледельческого. Использование земельных ресурсов суши в перспективе будет все более интенсивным, все в большей мере будет опираться на коренную мелиорацию почв, на развитие орошаемого земледелия и вовлечение в хозяйственное использование болот и заболоченных почв, на быстро возрастающее применение удобрений, химических и биологических средств защиты растений.

Таким образом, главная проблема при решении вопроса об использовании или рекультивации загрязненных химическими загрязняющими веществами почв — реальная оценка существующих способов и применение их в конкретной ситуации, которые сводятся к предотвращению загрязнения природной среды с помощью мало- и безотходных технологий, удалению или захоронению загрязненных почвенных горизонтов, внесению мелиорантов, выращиванию устойчивых к тяжелым металлам культур, введению специальных севооборотов.

Почвенный покров Земли является ведущим и важнейшим компонентом экологических систем биосферы. Почвенная оболочка представляет собой незаменимую часть механизма биосферы. Если это звено будет разрушено или уничтожено, то общий механизм биосферы также будет глубоко и необратимо нарушен, с опасностью катастрофических последствий.

При всем многообразии форм нарушения и разрушения почвенного покрова их можно объединить в следующие восемь групп по возрастанию степени разрушения и трудности восстановления почв.

1. «Утомление», истощение плодородия почв вследствие выращивания монокультур: истощение запасов питательных веществ (азота, фосфора, микроэлементов), запасов гумуса, накопление биотоксических метаболитов и частичная стерилизация почв.

2. Потеря почвенной зернисто-мелкокомковатой структуры: распыление, коркуемость, слитизация, образование мощного (40—60 см) подпахотного уплотненного слоя; образование непроницаемого уплотненного горизонта (хардпен) в почве (шох, арзык*).

3. Накопление (локальное или региональное) токсических и даже канцерогенных соединений (ртуть, свинец, кадмий, остатки биоцидов, радиоактивные стронций и йод, бензпирен); накопление обменного натрия, соды и развитие вторичной кислотности (атмосферные выпа-

* Шох и арзык — сильно сцементированные и слабо проницаемые горизонты почвы, содержащие до 50—60 % CaCO_3 (шох) и до 30—40 % CaCO_3 и 50—70 % CaSO_4 (арзык).

дения, индустриальные выбросы); значительное накопление токсичных легкорастворимых солей (вторичное засоление), избытка нитратов и нитритов.

4. Заражение почв опасными насекомыми, гельминтами, вирусами, патогенными микроорганизмами и их переносчиками.

5. Ухудшение почвенного климата (локальное или региональное), выражающееся в росте альбедо, аридизации и континентальности, сокращении вегетационного периода, в усилении ранних заморозков, расширении площади сезонной и многолетней мерзлоты, в углублении или засолении грунтовых вод.

6. Частичное разрушение гумусового горизонта или почвенного профиля, водная эрозия, дефляция, пучение грунтов, просадка (суффозия)* лёссов, мергелистых и гипсовых горизонтов, региональное опускание территории на 0,5—1 м вследствие длительной откачки нефти, артезианских вод, газа, выемки породы из шахт.

7. Полное разрушение и уничтожение почвенных горизонтов с выходами горных пород, водная и воздушная эрозия, образование подвижных песков и барханов, ирригационная эрозия, овражная эрозия, смыл берегов водохранилищами, каналами, морскими приливами и прибоюми, прибрежными течениями, уничтожение почв землетрясениями и оползнями, наносами, выемкой руды, породы и грунта из карьеров, образование терриконов, а также образование траншей и воронок в результате военных действий.

8. Отчуждение земель за счет земледельческих угодий для расширения городов, шахт и рудников, отвалов породы, открытых горных выемок и разработок, нефтяных промыслов, дорог, линий связи, трубопроводов.

Контрольные вопросы

1. Каковы особенности защиты биосферы от загрязнения твердыми отходами?
2. Как используют промышленные и коммунально-бытовые отходы в сельском хозяйстве?
3. Назовите методы рекультивации нарушенных промышленностью территорий.
4. Изложите способы восстановления и рекультивации загрязненных почв.

* Просадка (суффозия) — опускание участков поверхности вследствие уменьшения объема почвенно-грунтовой массы.

В результате бурного развития промышленности в наше время быстро усиливается взаимное влияние промышленных регионов независимо от государственных границ, причем антропогенное воздействие на природу приобретает глобальный характер. С аэрозолями переносятся пылевые выбросы, тяжелые металлы, пестициды, радионуклиды, соединения азота и серы. Около 90 % поллютантов прочно связано с почвенными частицами и более 9 % приходится на водные донные отложения. В рамках различных международных организаций осуществляется работа по наблюдению и оценке изменений в биосфере, в частности под воздействием антропогенной деятельности.

Как известно, очень важным и необходимым компонентом любых почв является почвенный гумус, или органическое вещество, которое, во-первых, содержит практически все необходимые элементы питания для выращиваемых человеком высших растений и, во-вторых, он может и должен рассматриваться как важнейший и почти единственный продукт почвообразования, формирующийся в итоге развития растений, тогда как почти все остальные компоненты почв унаследованы, как правило, от материнской породы.

Химические загрязняющие вещества, как правило, появляются преимущественно извне и поступают в почву в результате деятельности промышленных предприятий, транспорта, добычи полезных ископаемых, некоторых направлений сельскохозяйственного производства. Конечно в их числе могут быть и некоторые полезные для развития растений элементы, в том числе азот, фосфор, сера, калий, но, к сожалению, промышленные и другие отходы содержат большой комплекс веществ, негативно влияющих на развитие культурных и дикорастущих растений. Эти вещества либо снижают уровень биологической продуктивности почв, либо практически останавливают почвообразование и приводят в конечном итоге к возникновению техногенных пустынь. К сожалению, очень ограниченно, преимущественно только для некоторых конкретных промышленных отходов, ранее оценивалось и обсуждалось загрязнение окружающей среды. Исследования последних лет показали, что любые элементы и вещества при определенных условиях могут вызывать негативные последствия, если они попадают в природную обстановку или в повышенных количествах, или при неблагоприятном стечении обстоятельств.

Особенно резко обострились проблемы, непосредственно связанные с химическим загрязнением биосферы, нередко приводящие к

острым токсикологическим ситуациям. Это вызвало расширение и интенсификацию различных исследований, касающихся масштабов и темпов загрязнения окружающей среды, поиск эффективных приемов охраны атмосферного воздуха, природных вод, почвенного и растительного покрова, которые основаны на снижении потоков химических загрязняющих веществ, поступающих в биосферу с выбросами промышленности, транспорта, бытовыми отходами, а также ограничение или полное устранение токсического действия различных веществ и соединений техногенного происхождения на растительный и животный мир, предотвращения их негативного влияния на здоровье человека.

Организация четкого контроля за уровнями показателей химического состояния почв, физических и биологических свойств почв является задачей первостепенной важности при решении вопросов охраны почв. Однако четкой системы показателей, позволяющей характеризовать пределы устойчивости почв к различным химическим загрязняющим веществам, к сожалению, пока нет. Влияние токсикантов на химические и физические свойства почв, на процесс гумусообразования недостаточно изучен. Ответные реакции почв могут варьировать в широких пределах в зависимости от свойств токсикантов, почвенно-климатических особенностей, гумусного и биогенного состояния почв, конкретной экологической обстановки, агротехнических мероприятий.

Согласно подсчетам Б.Г. Розанова, в мире за исторический период по разным причинам потеряно около 2 млрд га сельскохозяйственных почв. Потери земель, вызванные только недостаточно продуманной ирригацией, за последние 300 лет составили около 100 млн га, и примерно такая же площадь сейчас занята почвами с пониженной продуктивностью вследствие засоления. Очень велики потери почвенного гумуса, от которого зависят практически все главные свойства почв и их устойчивость к неблагоприятным изменениям. По-видимому, за период земледельческой культуры почвенный покров утратил до 15 % запаса органических веществ. Особенно интенсивно эти негативные явления протекают в последние десятилетия.

Почвенный гумус при его оптимальном содержании может служить одним из наиболее эффективных средств или компонентов, способных резко снизить и (или) полностью устранить негативное воздействие практически любых природных или антропогенных веществ. В частности, можно считать доказанным, что существенно различными гумусными состояниями характеризуются почвы многих регионов, в зависимости от почвенной зоны и глубины почвенного профиля. На территории европейской части РФ в целом для борьбы с химическим загрязнением почв приемлемы многие легкодоступные приемы. В их числе обогащение почв органическим веществом, регулирование реакции почв методами известкования или кислования, в ряде случаев

допустимо глубокое захоронение загрязняющих веществ путем плантажной вспашки, если иные приемы и методы оказываются недостаточно эффективными.

К сожалению, в ряде регионов европейской части России проблема борьбы с химическим загрязнением выглядит более трудной. В первую очередь это касается пойменных и горных почв, а также некоторых интразональных почвенных формирований, но площади таких почвенных ареалов сравнительно невелики, и они существенно не влияют ни на реальное распределение посевных площадей, ни на планирование мелиоративных мероприятий.

Территория азиатской части России крайне неоднородна в отношении химического загрязнения; наиболее неблагоприятны в этом отношении регионы с развитой горной промышленностью, это, в первую очередь, области газо- и нефтедобычи, а также территории горнодобывающих и перерабатывающих комбинатов, шахт, терриконов, хранилищ отходов производства. Поэтому меры по охране почв и устранению негативных последствий химического загрязнения приобретают здесь более сложный, разноплановый характер.

Следует отметить, что влияние загрязняющих веществ не имеет видимых границ и барьеров, оно способно действовать на естественные экосистемы, находящиеся преимущественно в состоянии природного равновесия. Поскольку химическое загрязнение — относительно недавнее явление, на таких практически фоновых территориях оно характеризуется лишь первыми начальными стадиями.

Между тем, не только в России, но и во всем мире катастрофически нарастают площади так называемого *техногенного элювия* (например, образующиеся вследствие взрывных работ, транспортировки геологических пород, при добыче полезных ископаемых, проведении нефтяных и других трубопроводов), на котором формируются молодые почвы с первичным гумусообразованием, малоустойчивые к различного рода воздействиям.

Молодые почвы могут быть сложены самыми разнообразными породами, как по гранулометрическому, так и по химическому составу. В них формируется своеобразный рельеф, внутрипочвенный сток, водный режим при участии просадочных явлений, причем характер их проявления зависит от природной зоны, крутизны склона и гранулометрического состава техногенного элювия.

Для молодых почв, развитых на отвалах, характерна высокая вариабельность содержания гумуса и незавершенный процесс гумусообразования. Групповой и фракционный состав гумуса молодых почв отвалов незначительно отличается по соотношению групп и фракций от гумуса зональных почв, но ясно показывает, что процесс формирования органического вещества молодых почв еще далеко не завершен. Поэтому почвы отвалов трудно оценивать с позиций стабильности, накопления или потерь органического углерода при разработке эколо-

гических программ или проведении рекультивационных мероприятий. В экосистемах, расположенных на ближайшей к промышленному предприятию зоне содержание поллютантов часто значительно превышает допустимые нормативы. Вследствие суммарного воздействия кислотных дождей и выпадений поллютантов (тяжелых металлов, галогенов, оксидов азота и серы, полициклических ароматических углеводородов, иногда бензпирена) нередко гибнет растительный покров, поверхность почвы обнажается, а незащищенная растительным покровом почва подвергается усиленной дефляции и эрозии, почвенный покров в таких случаях разрушается практически необратимо, а его восстановление требует крупных материальных и трудовых затрат.

Главной проблемой при оценке и характеристике загрязненных почв различного генезиса является затрудненность в использовании контрольных показателей, широко применяемых при оценке качества воды, воздуха, продуктов питания и кормов; таковы, например, ПДК, ПДВ. Одной из причин этих трудностей является многообразие соединений любых элементов и веществ в почвах, от которых зависит их доступность растениям и, следовательно, возможный токсический эффект.

При разработке принципов и методов организации почвенно-химического мониторинга приходится учитывать практически все факторы почвообразования, а также химический и гранулометрический состав почвы, все ее составляющие и компоненты, обладающие высокой сорбционной способностью, а также оценивать влияние всех действующих условий на подвижность, миграционную способность и доступность химических веществ культурным и дикорастущим растениям.

Значительное влияние на поведение поллютантов оказывают кислотность и щелочность почв, емкость поглощения, окислительно-восстановительный режим, содержание гумуса и его состав, качество легкорастворимых солей.

Даже сравнительно незагрязненные почвы, как правило, содержат ионы или соединения (например, натрия, медь, цинк, железо, галогены), которые могут проявлять токсические свойства. В кислых фоновых почвах содержание алюминия и марганца нередко достигает токсичного уровня, а в районах рудопроявления или интенсивной вулканической деятельности для многих металлов — ртути, железа, свинца, обычны содержания, существенно превышающие фоновые уровни.

Оценивая общие проблемы загрязнения, мониторинга и охраны почв, необходимо учитывать возможные негативные последствия применения ряда органических и минеральных удобрений, различных мелиорирующих средств.

Почва, в особенности ее органическое вещество — почвенный гумус, является универсальным нейтрализатором, своеобразным «депо» химических загрязняющих веществ различной природы; она имеет

значительную емкость поглощения и устойчивость к химическим загрязняющим веществам но, к сожалению, протекторная, защитная функция почвы не беспредельна.

В почве осуществляются процессы коренной трансформации различных соединений, в том числе экологически опасных. Происходят как реакции превращения токсичных соединений в химически инертные, малотоксичные и недоступные растениям продукты, так и процессы возрастания уровня токсичности химических соединений вследствие растворения их в кислой или щелочной среде, осаждения на геохимических барьерах.

Несмотря на высокие протекторные свойства почвы, особенно ее органической составляющей, устойчивость почв, биогеоценозов к химическому загрязнению не беспредельна. В экстремальных случаях техногенное воздействие приводит к такому глубокому изменению свойств почвы, биоты, что нормальное функционирование биогеоценоза становится возможным только после полной рекультивации почвы или создания нового почвенного слоя. Стратегия охраны биосферы от химических загрязняющих веществ в настоящее время предполагает такие мероприятия, как правильное хранение токсичных отходов различных производств, снижение выбросов вредных веществ в окружающую среду, создание малоотходных и безотходных технологий, строгий контроль при использовании пестицидов и гербицидов, других химических веществ, разумное, экологически оптимальное применение минеральных и органических удобрений.

Для успешного осуществления контроля состояния окружающей среды, проведения природоохранных или рекультивационных мероприятий необходимо грамотно использовать как классические методы химического анализа, так и современные приемы инструментального анализа. Довольно часто в последние годы при мониторинге состояния биосферы успешно используют дистанционные методы, в частности при нефтяном загрязнении или засолении почв.

Для контроля за состоянием биосферы в настоящее время особое значение приобретает регламентация выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду, их поступления в природные экосистемы с учетом их воздействия на отдельные организмы и их сообщества. В качестве критериев для ограничения антропогенных нагрузок предложено использовать изменение первичной продуктивности в биогеоценозах, степень повреждения «критических звеньев» (по Криволуцкому), нарушение биогеохимических циклов биогенных элементов.

В качестве наиболее чувствительных показателей для оценки нарушения экологического равновесия и устойчивости экосистем успешно применяют также некоторые биометрические показатели, в их числе количество пыльцы и семян растений, выпадение из состава сообществ отдельных индикаторных видов. Мониторинг биосферы по таким чувствительным параметрам экосистем позволяет проводить раннее

выявление неблагоприятных экологических воздействий, разрабатывать и принимать своевременные рекомендации по ограничению антропогенных нагрузок на экосистемы задолго до возникновения критических необратимых ситуаций.

Рациональное использование природных ресурсов и эффективные меры по охране окружающей среды возможны только на основе знаний законов природы и их разумного применения: от потребительского отношения к природе человек должен перейти к сотрудничеству с ней и соразмерять свою хозяйственную деятельность с возможностями природы. Решение экологических проблем становится успешным лишь при участии широкого круга специалистов, работающих в различных областях науки и техники.

1. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве*

Вещество	ПДК, мг/кг	Вещество	ПДК, мг/кг
Агелон	0,01	Малолетучие эфиры группы	0,5
Акрекс	1,0	2,4-Д	
Актеллик	0,1	2М-4ХП	0,4
Альфа-метилстирол	0,5	2М-4ХМ	0,6
Атразин	0,01	Децис	0,01
Ацетальдегид	10,0	Дилор	0,5
Базудин	0,1	Диурон	0,5
Байфидан	0,02	Дурсбан	0,2
Банвел Д	0,25	Зенкор	0,2
Бензпирен	0,02	Изатрин	0,05
Бензин	0,1	Изопропилбензол	0,5
Бензол	0,3	Изопропилбензол + альфа-метилстирол	0,5
Бетанол	0,25	Иодофенфос	0,5
Валексон	1,0	Карбофос	2,0
Ванадий	150,0	Кельтан	1,0
Ванадий + марганец	100,0 + 1000,0	Комплексные гранулированные удобрения (КГУ) состава N : P : K = 64 : 0 : 15	120,0
γ-ГХЦГ (линдан)	0,1	Комплексные жидкие удобрения (КЖУ) состава N : P : K = 10 : 34 : 0	80,0
ГХЦГ (гексахлоран)	0,1	Ксилолы (o-, m-, p-)	0,3
ГХЦГ (гексахлорбутадиен)	0,5	Купроцин	1,0
Гептахлор	0,05	Линурон	1,0
Гетерофос	0,05	Мезоранил	0,1
Глифосат	0,5	Метатион	0,1
Делапон	0,5	Метафос	0,1
2,4-Д (дихлорфеноксиуксусная кислота)	0,1	Мирал	0,03
2,4-Д (дихлорфенол)	0,05	Монурон	0,3
2,4-Д (аминная соль)	0,25	Мышьяк	2,0
Бутиловый эфир группы 2,4-Д	0,15	Нитраты	130,0
Кротилловый эфир группы 2,4-Д	0,15		
Октиловый эфир группы 2,4-Д	0,15		

* Утверждены Госкомсанэпиднадзором России.

Вещество	ПДК, мг/кг	Вещество	ПДК, мг/кг
Отходы флотации угля (ОФУ)	3000,0	Циклофос	0,03
Пиримор	0,3	Цинеб	0,2
Политриазин	0,01	Энтам	0,9
Полихлоркамфен	0,5	Подвижные формы	
Полихлорпинен	0,5	Кобальт	5,0
Прометрин	0,5	Марганец, извлекаемый 0,1 н. H ₂ SO ₄ : чернозем	700,0
Пропазин	0,05	дерново-подзолистые почвы:	
Пропанид	1,5	pH 4,0	300,0
Ридомил	0,05	pH 5,1—6,0	400,0
Ринкорд	0,02	pH ≥ 6,0	500,0
Ронит	0,8	Марганец, извлекаемый ацетатноаммонийным буферным раствором (pH 4,8): чернозем	140
Ртуть	2,1	дерново-подзолистые почвы:	
Свинец	32,0	pH 4,0	60,0
Севин	0,05	pH 5,1—6,0	80,0
Семерон	0,1	pH ≥ 6,0	100,0
Сера элементная	160,0	Медь	3,0
Сероводород	0,4	Никель	4,0
Серная кислота	160,0	Свинец	6,0
Симазин	0,01	Цинк	23,0
Сумицидин	0,02	Фтор	2,0
Стирол	0,1	Хром	6,0
Суперфосфат	200,0	Водорастворимая форма	
Сурьма	4,5	Фтор	10,0
Толуол	0,3		
Фенурон	1,8		
Фозалон	0,5		
Фосфамид	0,3		
Формальдегид	7,0		
Фталофос	0,1		
Фурадан	0,01		
Хлорид калия	560,0		
Хлорофос	0,5		
Хлорамп	0,05		

2. Ориентировочные допустимые количества (ОДК) пестицидов в почве*

Вещество	ОДК, мг/кг	Вещество	ОДК, мг/кг
Абат	0,6	Нитрофор	0,2
Амбуш	0,05	Офунак	0,05
Амибен	0,5	Пентахлорбифенилы	0,1
Антио	0,2	Пирамин	0,7
Арезин	0,7	Пликтран	0,1
Байлетон	0,4	Плондрел	0,15
Байтекс	0,4	Поликарбацин	0,6
Бенлат	0,1	Промет	0,01
Биферан	0,5	Рамрод	0,2
БМК	0,1	Реглон	0,2
Бромфос	0,2	Ровраль	0,15
Бронкот	0,5	Сангор	0,04
Гексахлорбензол	0,03	Сапроль	0,03
Геметрел	0,5	Солан	0,6
Гербан	0,7	Стомп	0,15
Гидрел	0,5	Сульфазин	0,1
Дактал	0,1	Суган	0,6
ДДВФ	0,1	Тепоран	0,4
Декстрел	0,5	Тербацил	0,4
Дигидрел	0,5	Тиллам	0,6
Дифенамид	0,25	Тиодан	0,1
Дропп	0,05	Топсин-М	0,4
Зеллек	0,15	Трефлан	0,1
Кампозан	0,5	Триалат	0,05
Каптан	1,0	ТХАН	0,2
Карагард	0,4	ТХМ	0,1
Которан	0,03	Фталан	0,1
Ленацил	1,0	Хостаквик	0,2
Лонтрел	0,1	Цианокс	0,4
Метазин	0,1	Цидиал	0,4
Метоксифлор	1,6	Этафос	0,1
Морфонол	0,15	Эупарен	0,2
Нитропиридин + 6 ХПК	0,2	Ялан	0,9

* Утверждены Госкомсанэпиднадзором России.

3. Почва и биологические ресурсы

Государственные стандарты (ГОСТ)

ГОСТ 8.489—83. ГСИ. Метрологическое обеспечение аналитических работ с агрохимическими объектами. Основные положения.

ГОСТ 17.4.1.02—83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.

ГОСТ 17.4.2.01—81. Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния.

ГОСТ 17.4.2.02—83. Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей пригодности нарушенного плодородного слоя почв для землевания.

ГОСТ 17.4.2.03—86. Охрана природы. Почвы. Паспорт почв.

ГОСТ 17.4.3.02—85. Охрана природы. Почвы. Требования к охране плодородного слоя почвы при производстве земляных работ.

ГОСТ 17.4.3.03—85. Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.

ГОСТ 17.4.3.05—86. Охрана природы. Почвы. Требования к сточным водам и их осадкам для орошения и удобрения.

ГОСТ 17.4.3.06—86. Охрана природы. Почвы. Общие требования к классификации почв по влиянию на них химических загрязняющих веществ.

ГОСТ 17.4.4.01—84. Охрана природы. Почвы. Методы определения катионного обмена.

ГОСТ 17.4.4.03—86 (СТ СЭВ 5300—85). Охрана природы. Почвы. Метод определения потенциальной опасности эрозии под воздействием дождей.

ГОСТ 17.5.1.01—83 (СТ СЭВ 3848—82). Охрана природы. Рекультивация земель. Термины и определения.

ГОСТ 17.5.1.02—85. Охрана природы. Земли. Классификация нарушенных земель для рекультивации.

ГОСТ 17.5.1.03—86. Охрана природы. Земли. Классификация вскрышных и вмещающих пород для биологической рекультивации земель.

ГОСТ 17.5.1.06—84. Охрана природы. Земли. Классификация малопродуктивных угодий для землевания.

ГОСТ 17.5.3.02—90. Охрана природы. Земли. Нормы выделения на землях государственного лесного фонда защитных полос лесов вдоль железных и автомобильных дорог.

ГОСТ 17.5.3.04—83. Охрана природы. Земли. Общие требования к рекультивации земель.

ГОСТ 17.5.3.05—84. Охрана природы. Рекультивация земель. Общие требования к землеванию.

ГОСТ 17.5.3.06—85. Охрана природы. Земли. Требования к определению снятия плодородного слоя почвы при производстве земляных работ.

ГОСТ 17.5.4.01—84. Охрана природы. Рекультивация земель. Метод определения pH водной вытяжки вскрышных и вмещающих пород.

ГОСТ 17.5.4.02—84. Охрана природы. Рекультивация земель. Метод измерения и расчета суммы токсичных солей во вскрышных и вмещающих породах.

ГОСТ 17.6.1.01—83. Охрана природы. Охрана и защита лесов. Термины и определения.

ГОСТ 17.8.1.01—86. Охрана природы. Ландшафты. Термины и определения.

ГОСТ 17.8.1.02—88. Охрана природы. Ландшафты. Классификация.

ГОСТ 16265—89. Земледелие. Термины и определения.

ГОСТ 17606—81. Переработка и захоронение радиоактивных отходов. Термины и определения.

ГОСТ 18486—87. Лесоводство. Термины и определения.

ГОСТ 26107—84. Почвы. Методы определения общего азота.

- ГОСТ 26204—84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Чирикова в модификации ЦИНАО.
- ГОСТ 26205—84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Мачигина в модификации ЦИНАО.
- ГОСТ 26206—84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Ониани в модификации ЦИНАО.
- ГОСТ 26207—84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО.
- ГОСТ 26208—84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Эгнера — Рима — Доминго (АЛ-метод).
- ГОСТ 26209—84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора и калия по методу Эгнера — Рима (АЛ-метод).
- ГОСТ 26210—84. Почвы. Определение обменного калия по методу Масловой.
- ГОСТ 26211—84. Почвы. Определение подвижных форм фосфора по методу Аррениуса в модификации ВИУА.
- ГОСТ 26212—84. Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО.
- ГОСТ 26213—84. Почвы. Определение гумуса по методу Тюрина в модификации ЦИНАО.
- ГОСТ 26261—84. Почвы. Методы определения валового фосфора и валового калия.
- ГОСТ 26423—85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, pH и плотного остатка водной вытяжки.
- ГОСТ 26424—85. Почвы. Метод определения ионов карбоната и бикарбоната в водной вытяжке.
- ГОСТ 26426—85. Почвы. Методы определения иона сульфата в водной вытяжке.
- ГОСТ 26427—85. Почвы. Метод определения натрия и калия в водной вытяжке.
- ГОСТ 26428—85. Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке.
- ГОСТ 26462—85. Агролесомелиорация. Термины и определения.
- ГОСТ 26483—85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее pH по методу ЦИНАО.
- ГОСТ 26484—85. Почвы. Метод определения обменной кислотности.
- ГОСТ 26485—85. Почвы. Определение обменного (подвижного) алюминия по методу ЦИНАО.
- ГОСТ 26486—85. Почвы. Определение обменного марганца методами ЦИНАО.
- ГОСТ 26487—85. Почвы. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО.
- ГОСТ 26488—85. Почвы. Определение нитратов по методу ЦИНАО.
- ГОСТ 26489—85. Почвы. Определение обменного аммония по методу ЦИНАО.
- ГОСТ 26490—85. Почвы. Определение подвижной серы по методу ЦИНАО.
- ГОСТ 26640—85. Земли. Термины и определения.
- ГОСТ 26950—86. Почвы. Метод определения обменного натрия.
- ГОСТ 26951—86. Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом.
- ГОСТ 26967—86. Гидромелиорация. Термины и определения.
- ГОСТ 27396—87. Почвы. Метод определения подвижных соединений двух- и трехвалентного железа по Веригиной — Аринушкиной.
- ГОСТ 27593—88. Почвы. Термины и определения.
- ГОСТ 27784—88. Почвы. Метод определения зольности торфяных и оторфованных горизонтов почв.
- ГОСТ 27821—88. Почвы. Определение суммы поглощенных оснований по методу Каппена.
- ГОСТ 28168—89. Почвы. Отбор проб.
- ГОСТ 28268—89. Почвы. Методы определения влажности, максимальной гигроскопической влажности устойчивого завядания растений.
- ГОСТ 28329—89. Озеленение городов. Термины и определения.

Отраслевые стандарты (ОСТ)

- ОСТ 10144—88. Методы агрохимического анализа. Определение подвижной меди в почвах по Пейве и Ринькису в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 10146—88. Методы агрохимического анализа. Определение подвижного кобальта в почвах по Пейве и Ринькису в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 10147—88. Методы агрохимического анализа. Определение подвижного цинка в почвах по Крупскому и Александровой в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 10148—88. Методы агрохимического анализа. Определение подвижного марганца в почвах по Крупскому и Александровой в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 10149—88. Методы агрохимического анализа. Определение подвижных меди и кобальта в почвах по Крупскому и Александровой в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 10150—88. Методы агрохимического анализа. Определение подвижного бора в почвах по Бергеру и Труогу в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 10151—88. Методы агрохимического анализа. Определение подвижного молибдена в почвах по Григгу в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 4198.01—74. Участки земельные, занимаемые при сооружении геологоразведочных скважин. Требования по защите и восстановлению.
- ОСТ 4198.02—74. Участки земельные, занимаемые при сооружении геологоразведочных скважин на твердые полезные ископаемые. Нормы площадей.
- ОСТ 4198.03—74. Участки земельные, занимаемые при сооружении геологоразведочных скважин на глубину до 600 м при гидрогеологическом бурении. Нормы площадей.
- ОСТ 4198.04—74. Участки земельные, занимаемые при сооружении геологоразведочных скважин на нефть и газ при структурно-поисковом бурении. Нормы площадей.
- ОСТ 4198.05—74. Участки земельные, занимаемые при сооружении геологоразведочных скважин. Инженерные коммуникации, водозаборные сооружения и трансформаторные подстанции. Нормы площадей.
- ОСТ 4640—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение подвижных форм фосфора и калия в почве по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 4641—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение подвижных форм фосфора и калия в почве по методу Чирикова в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 4642—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение подвижных форм фосфора и калия в почвах по методу Мачигина в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 4644—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение подвижных форм фосфора и калия в почвах по методу Ониани.
- ОСТ 4645—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение подвижного фосфора в почвах по Аррениусу.
- ОСТ 4646—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение обменного калия в почвах по методу Масловой.
- ОСТ 4647—76. Методы агрохимических анализов почв. Модифицированное определение гумуса в почвах по методу Тюрина с фотоколориметрическим окончанием.
- ОСТ 4648—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение гидролитической кислотности по Каппену pH-метрическим методом.
- ОСТ 4649—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение pH, обменной кислотности, объемного (подвижного) алюминия, кальция, магния, аммония, марганца и содержание нитратов в почвах по методу ЦИНАО.
- ОСТ 4650—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение емкости поглощения почв по методу Бобко — Аскинази — Алешина в модификации ЦИНАО.
- ОСТ 4651—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение обменного натрия в почвах.
- ОСТ 4652—76. Методы агрохимических анализов почв. Определение химического состава водных вытяжек и состава грунтовых вод для засоленных почв.

4. Список стандартов по охране природы (по состоянию на 1.01.1992 г.)

- 17.0.0.01—76 Система стандартов в области охраны природы и улучшения использования природных ресурсов. Основные положения.
- 17.0.0.02—79 Охрана природы. Метрологическое обеспечение контроля загрязненности атмосферы, поверхностных вод и почвы. Основные положения.
- 17.1.1.03—86 Охрана природы. Гидросфера. Классификация водопользований.
- 17.1.1.04—80 Охрана природы. Гидросфера. Классификация подземных вод по целям водопользования.
- 17.1.3.05—82 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных и подземных вод от загрязнения нефтью и нефтепродуктами.
- 17.1.3.06—82 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране подземных вод.
- 17.1.3.13—86 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к охране поверхностных вод от загрязнения.
- 17.1.4.01—80 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к методам определения нефтепродуктов в природных и сточных водах.
- 17.1.5.05—85 Охрана природы. Гидросфера. Общие требования к отбору проб поверхностных и морских вод, льда и атмосферных осадков.
- 17.2.2.02—86 Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения дымности отработавших газов тракторных и комбайновых дизелей.
- 17.2.03—87 Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерений содержания окиси углерода и углеводородов в отработавших газах автомобилей с бензиновыми двигателями. Требования безопасности.
- 17.2.05—86 Охрана природы. Атмосфера. Нормы и методы измерения выбросов вредных веществ с отработавшими газами тракторных и комбайновых дизелей.
- 17.2.01—80 Охрана природы. Атмосфера. Метод определения величины каплеуноса после мокрых пылегазоочистных аппаратов.
- 17.2.4.02—81 Охрана природы. Атмосфера. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.
- 17.2.4.03—81 Охрана природы. Атмосфера. Индофенольный метод определения аммиака.
- 17.2.6.01—86 Охрана природы. Атмосфера. Приборы для отбора проб воздуха населенных пунктов. Общие технические требования.
- 17.2.6.02—85 Охрана природы. Атмосфера. Газоанализаторы автоматические для контроля загрязнения атмосферы. Общие технические требования.
- 17.4.1.02—83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
- 17.4.2.01—81 Охрана природы. Почвы. Номенклатура показателей санитарного состояния.
- 17.4.3.02—85 Охрана природы. Почвы. Требования к охране плодородного слоя почвы при производстве земляных работ.
- 17.4.3.03—85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к методам определения загрязняющих веществ.
- 17.5.3.06—85 Охрана природы. Земли. Требования к определению норм снятия плодородного слоя почвы при производстве земляных работ.

5. Методические документы

1. Методика государственной кадастровой оценки сельскохозяйственных угодий на уровне субъектов Российской Федерации. (Госкомитет РФ по земельной политике) М., 2000. Утверждена как первый этап государственной кадастровой оценки земель (Постановление Правительства РФ от 8 апреля 2000 г., № 316).
2. Методические принципы, положенные в основу оценки размеров неустоек за нарушение лесохозяйственных требований при отпуске древесины на корню в лесах и такс для исчисления размера взысканий за ущерб причиненный лесному хозяйству нарушением лесного законодательства, в Российской Федерации (Постановление Правительства РФ от 5.02.1992 г. № 67).
3. Методические принципы, положенные в основу расчета такс для исчисления размера взыскания за ущерб, причиненный уничтожением, незаконным выловом или добычей водных биологических ресурсов (Постановление Правительства РФ от 25.05.1994 г. № 515).
4. Методические принципы определения размеров платы за пользование объектами животного мира и ее предельных размерах (Постановление Правительства Российской Федерации от 29.09.1997 г. № 1251).
5. Методические принципы, положенные в основу такс для исчисления размера взыскания за ущерб, причиненный незаконным добыванием или уничтожением объектов животного и растительного мира (Приказ Минприроды РФ от 4.05.1994 г. № 126).
6. Методические указания по оценке и возмещению вреда, нанесенного окружающей природной среде в результате экологических правонарушений (Приказ Госкомэкологии РФ от 14.05.1998 г. № 259).
7. Методические принципы, использованные во временной методике определения предотвращенного экологического ущерба, утвержденной Госкомэкологией РФ 9.03.1999 г.
8. Методические принципы определения такс для исчисления размера взыскания за ущерб, причиненный юридическими и физическими лицами незаконным добыванием или уничтожением объектов животного мира, отнесенных к объектам охоты (Приказ Минсельхозпрода РФ от 25.05.1999 г. № 399).
9. Методика подсчета ущерба, нанесенного рыбному хозяйству в результате нарушения правил рыболовства и охраны рыбных запасов (Приказ Минрыбхоз СССР от 12.07.1974 г. № 30-2-02).
10. Временная методика оценки ущерба, наносимого рыбным запасам в результате строительства, реконструкции и расширения предприятий, сооружений и других объектов и проведения различных видов работ на рыбохозяйственных водоемах (Утверждена Минрыбхозом СССР 18.12.1989 г.).
11. Методические принципы, рекомендованные для предъявления исков за ущерб, наносимый рыбным запасам при эксплуатации водозаборов (Письмо Роскомрыбхоза от 2.07.1992 г. № 02-52/869).
12. Методические принципы, рекомендованные к использованию в инструкции о порядке привлечения к ответственности за нарушение лесного законодательства (Постановление Госкомлеса СССР от 22.04.1986 г. № 1).
13. Методические принципы учета ущерба, нанесенного копытными-дендрофагами лесному хозяйству (Приказ Федеральной службы лесного хозяйства РФ от 10.11.1997 г.).
14. Методические принципы определения ущерба окружающей природной среде при авариях на магистральных нефтепроводах (утвержденные Минтопэнерго РФ от 1.11.1995 г.).
15. Методические принципы, использованные для нормативной оценки и расчета ущерба, наносимого животному миру (наземные позвоночные) и недревесным растительным ресурсам при реализации хозяйственных проектов (утвержденные Госкомэкологией Томской области 20.02.1995 г.).
16. Методические принципы оценки стоимости зеленых насаждений и исчисления размера ущерба и убытков, вызываемых их повреждением и (или) уничтожением на территории Москвы (Распоряжение мэра Москвы от 14.05.1999 г. № 490-рм).

- Актуальные проблемы изменения природной среды за рубежом. — Изд-во МГУ, 1976.
- Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. — Л., 1987.
- Алексеев Г.П., Орлов Д.С., Осипов Ю.Б. Почвы Нечерноземья как геохимический барьер при загрязнении грунтов и подземных вод/Инженерная геология, 1984, № 1, 79—85.
- Аммосова Я.М., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Охрана почв от химического загрязнения. — Изд-во МГУ, 1989.
- Антропогенная деградация почвенного покрова и меры ее предупреждения. Тез. докл. Всерос. конф. — Изд-во МГУ, т. 1—3, 354 с.
- Беспамятнов Г.П., Кротов Ю.А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде. — Л.: Химия, 1985.
- Беус А.А., Грабовская Л.И., Тихонова Н.В. Геохимия окружающей среды. — М.: Недра, 1976.
- Бородавченко И.И., Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Михура В.И. Комплексное использование и охрана водных ресурсов. — М.: Колос, 1983.
- Васильевская В.Д. Проблемы и опыт составления карт устойчивости почвенного покрова к антропогенным воздействиям//Биологические науки. 1990. № 9. С. 51—59.
- Вернадский В.И. Проблемы биогеохимии. Тр. биогеохим. лабор. — М., т. 16, 1980, 9—226.
- Владимиров Б.В., Алексашина В.В. Экологические проблемы антропогенного воздействия на городскую среду. — М.: ВИНТИ. Итоги науки и техники. — Серия «Охрана природы и воспроизводство природных ресурсов», 1988. Т. 22. С. 83.
- Влияние промышленных предприятий на окружающую среду/Под ред. Д.А. Кривошукского. — М.: Наука, 1987.
- Возможности современных и будущих фундаментальных исследований в почвоведении. — М., ГЕОС, 2000, 138 с.
- Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. — М.: Высшая школа, 1988.
- Горлов В.Д. Рекультивация земель на карьерах. — М.: Недра, 1981.
- Горова А.И., Орлов Д.С., Шербенко О.В. Гуминовые вещества (строение, функции, механизм действия, протекторные свойства, экологическая роль). — Киев, Наукова Думка, 1995, 303 с.
- Гудерман Р. Загрязнение воздушной среды. — М.: Мир, 1979.
- Дедю И.И. Экологический энциклопедический словарь. — Кишинев, Молд. Сов. энциклопедия, 1989, 408 с.
- Добровольский Г.В., Гринина Л.А. Охрана почв. — Изд-во МГУ, 1985.
- Заславский Е.М., Заславская Т.А. Устойчивое развитие и рынок научно-технической продукции экологической направленности. — М., ФЦГС «Экология», 1998, 170 с.
- Земледелие и рациональное природопользование (экологические и социально-экономические аспекты) (ред. В.П. Зволинский и Д.М. Хомяков). — Изд-во МГУ, 1998, 304 с.

- Израэль Ю.А., Назаров И.М., Пресман А.Я. и др. Кислотные дожди. — Л.: Гидрометеониздат, 1983.
- А. Кабата-Пендас, Пендас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. — М.: Мир, 1989.
- Ковальский В.В., Андрианова Г.А. Микроэлементы в почвах СССР. — М.: Наука, 1970, 180 с.
- Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. — М.: Наука, 1985.
- Кузнецов И.Е., Троицкая Т.М. Защита воздушного бассейна от загрязнения вредными веществами химических предприятий. — М.: Химия, 1979.
- Лозановская И.Н., Орлов Д.С., Садовникова Л.К. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. — М., Высшая школа, 1998, 287 с.
- Лозе Ж., Матте К. Толковый словарь по почвоведению. — М.: Мир, 1998, 398 с.
- Львович А.И. Защита вод от загрязнений. — Л.: Гидрометеониздат, 1977.
- Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами/Под ред. Н.Г. Зырина и С.Г. Малахова. — М.: Гидрометеониздат, 1981.
- Микроорганизмы и охрана почв/Под ред. Д.Г. Звягинцева. Изд-во МГУ, 1989.
- Минеев В.Г. Агрохимия и биосфера. — М.: Колос, 1984.
- Минеев В.Г. Экологические проблемы агрохимии. — Изд-во МГУ, 1988.
- Мотузова Г.В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга. — Изд-во МГУ, 1988.
- Орлов Д.С. Химия почв. — Изд-во МГУ, 1985.
- Орлов Д.С., Безуглова О.С. Биогеохимия. — Ростов-на-Дону: Феникс, 2000, 320 с.
- Орлов Д.С., Бирюкова О.Н., Суханова Н.И. Органическое вещество почв Российской Федерации. — М., Наука, 1996, 256 с.
- Орлов Д.С., Лозановская И.Н., Николаева С.А. Химические процессы в орошаемых и мелиорируемых почвах. — МГУ, 1990, 96 с.
- Паников В.Д., Минеев В.Г. Почва, климат, удобрение, урожай. — М.: Агропромиздат, 1987.
- Почва, город, экология/Под ред. Г.В. Добровольского. — Изд-во МГУ, 1997, 320 с.
- Почвенно-экологический мониторинг/Под ред. Д.С. Орлова и В.Д. Васильевской. — Изд-во МГУ, 1994, 272 с.
- Протасов В.Ф., Молчанов А.В. Экология, здоровье и природопользование в России. — М., Финансы и статистика, 1995, 528 с.
- Разумихин Н.В. Природные ресурсы и их охрана. — Изд-во ЛГУ, 1987.
- Реймерс Н.Ф. Природопользование. — М.: Мысль, 1990.
- Розанов А.Б., Розанов Б.Г. Экологические последствия антропогенных изменений почв. ВИНТИ. Итоги науки и техники. — Серия Почвоведения и агрохимия, 1990. Т. 7. 1990.
- Рэуке К., Кырста С. Борьба с загрязнением почвы. — М.: Агропромиздат, 1986.
- Сахаев В.Г., Шербенко О.В. Экономика природопользования и охрана окружающей среды. — Киев: Вища школа, 1987.
- Силантьев А.Н., Шкуратова И.Г. Обнаружение промышленных загрязнений почвы и атмосферных выпадений на фоне глобального загрязнения. — Л.: Гидрометеониздат, 1983.
- Соколовский В.Г. Состояние природной среды в СССР в 1988 г. Межведом. доклад. Госкомприрода СССР. — М., Лесн. пром-ть, 1990, 176 с.

Список пестицидов, разрешенных к применению в Российской Федерации. — М.: Колос, 1997, с. 171—187.

Справочник «Мелиорация и водное хозяйство СССР». Т. 5. Водное хозяйство. — М.: Агропромиздат, 1988.

Справочник по физико-химическим методам исследования объектов окружающей среды. — Л.: Судостроение, 1979.

Телитченко М.М., Остроумов С.А. Введение в проблемы биохимической экологии. — М.: Наука, 1990.

Тихомиров Ф.А. Радиоэкология иода. — М., Энергоатомиздат, 1983, 88 с.

Троицкий Е.П. Основные проблемы учения о микроэлементах в системе почва — растение. Вестник Моск. ун-та, 1969, № 5, с. 48—56.

Торочешников Н.С., Родионов А.И., Кельцев Н.В., Клушны В.Н. Техника защиты окружающей среды. — М.: Химия, 1981.

Тяжелые металлы в окружающей среде/Под ред. В.В. Добровольского. — Изд-во МГУ, 1980.

Физические и химические методы исследования почв/Под ред. А.Д. Воронина и Д.С. Орлова. — Изд-во МГУ, 1994, 152 с.

Химия окружающей среды/Под ред. Дж. О.М. Бокриса. — М.: Химия, 1982.

Химия тяжелых металлов, мышьяка, молибдена в почвах/Под ред. Н.Г. Зырина, Л.К. Садовниковой. — Изд-во МГУ, 1985.

Абиотическая среда — совокупность условий неорганической среды, влияющих на живые организмы через химический состав атмосферы, почвы, природных вод, донных отложений и физическим (или климатическим) путем через температуру, осадки, ветер, давление атмосферы, рельеф

Абиотические процессы — процессы, протекающие в абиотической среде

Автоморфные почвы — почвы, не подвергающиеся переувлажнению поверхностными или грунтовыми водами

Автохтонные — вид или другая систематическая категория, возникшая, первоначально эволюционирующая и находящаяся (обитающая) в данном месте

Аллофаны — группа тонкодисперсных неокристаллизованных (рентгеноморфных) минералов, растворимых в щелочах, имеющих общую формулу $mAl_2O_3 \cdot nSiO_2 \cdot pH_2O$ и нередко содержащих значительные количества Fe, Ca, Mg. Широко распространены в почвах гумидного климата, так как являются начальными продуктами распада минералов. Особенно характерны для вулканических почв и почв на продуктах выветривания основных горных пород, а также в иллювиальных горизонтах иллювиально-железистых подзолов

Аллофанонды — плохо окристаллизованные продукты выветривания глинистых (слоистых) минералов. Характерным свойством аллофанов и аллофаноидов является повышенная способность к поглощению анионов, в связи с чем почвы, обогащенные аллофанами и аллофаноидами, активно накапливают загрязняющие вещества, поступающие в анионной форме (мышьяк)

Аллохтонные — вид или другая систематическая категория, встречающаяся в данной местности или сообществе, но возникшая за их пределами

Аксессорные (минералы) — минералы, входящие в состав горных пород в малых количествах (менее 1 %), но являющиеся их закономерной частью

Антропогенный. Обусловленный деятельностью человека

Аридные территории (аридные зоны, регионы, климат) — области с засушливым климатом, где испарение в течение года превышает сумму атмосферных осадков (пустыни)

Барьеры геохимические (понятие разработано А.И. Перельманом) — зоны ландшафта, которые формируются в результате закономерной пространственной эволюции ландшафта и в которых на относительно коротком расстоянии в результате специфического сочетания механических, химических, биологических условий происходит накопление одних химических элементов и удаление других

Бентос — совокупность организмов, обитающих на дне водоемов

Биогеоценоз — однородный участок земной поверхности с определенной растительностью, животным миром, почвенным покровом, приземным слоем атмосферы и другими компонентами, объединенными обменом веществ и энергии в единый комплекс. Понятие о биогеоценозе введено В.Н. Сукачевым

Биогенные процессы, (биогенез) — образование органических соединений живыми организмами

Биокосное тело — термин В.И. Вернадского, означающий такие природные тела, которые образовались при одновременном участии живых организмов и горных пород. Почвы — типичный пример биокосных тел

Биота почвенная — вся совокупность живых обитателей почвы. Синоним — эдафон — ввел немецкий биолог Р. Франке для обозначения совокупности организмов, обитающих в почве и представляющих замкнутое сообщество

Выщелачивание почвы — процесс выноса из почвенного профиля различных растворимых веществ с нисходящими или боковыми токами почвенной влаги

Генезис почв — происхождение, образование и развитие почв

Гидроморфные почвы — почвы, формирующиеся под влиянием избыточного увлажнения, что может вызвать развитие восстановительных процессов или накопление торфянистой массы

Глей — термин почвоведов Г.Н. Высоцкого, обозначает горизонт, измененный биохимическим восстановлением в условиях переувлажнения, наличия органического вещества и микрофлоры, с характерным преобладанием в окраске зеленоватых, голубоватых или синих цветов, обусловленных наличием закисных форм железа (II)

Горизонт почвы генетический — относительно однородный слой почвы, обособившийся в процессе почвообразования, расположенный

параллельно почвенной поверхности. Отличаются один от другого и от материнской породы, на которой они развиваются, окраской, структурой, сложением, составом, характером новообразований и т. д. Возникают в результате различных процессов — привноса, миграции, выноса и превращения веществ

Горизонт глеевый — почвенный горизонт голубовато-сизой или зеленоватой окраски, вызываемой присутствием соединений Fe (II). Формируется при сильно развитом глеевом процессе в условиях застойного переувлажнения

Гумидные территории — участки земной поверхности, характеризующиеся влажным (т. е. гумидным) климатом

Гуминовые вещества. Совокупность специфических, образующихся в почве при разложении органических остатков соединений, имеющих кислотную природу. В их составе различают гуминовые и гиматомелановые кислоты, фульвокислоты и гумин

Гуминовые кислоты — темноокрашенная и высокомолекулярная фракция специфических органических веществ почвы, образовавшаяся в процессе гумификации из растительных и животных остатков. Содержит бензоидные кольца, алифатические цепи и большой набор функциональных групп. Придает темную окраску гумусным горизонтам почв и способствует повышению почвенного плодородия

Гумификация — процесс превращения любых органических материалов в почвах в специфические гуминовые вещества

Гумус — совокупность специфических и неспецифических органических веществ почвы (не включает живых организмов и их остатков, не утративших тканевое строение)

Гумус модер — гумус, состоящий из значительно, но не полностью гумифицированных, разложившихся и фрагментированных остатков, окрашенных преимущественно в желтые и буро-коричневые тона

Гумус мор (грубый) — гумус, состоящий из отмерших, частично разложившихся растительных и животных остатков

Гумус муль — гумус, состоящий из высокодисперсных органических веществ от светло-бурой до темной-бурой, почти черной окраски, образующих гомогенную массу с минеральной частью почвы

Гипергенез — совокупность процессов химического и физического преобразования минеральных веществ в верхних частях земной коры и на ее поверхности под действием атмосферы, гидросферы и живых организмов

Детрит — мелкие частицы органического или частично минерали-

зованного вещества, взвешенные в толще воды или осевшие на дно водоема. Образуются из отмерших растений, животных и их выделений

Дефляция — синоним — ветровая эрозия почв, выдувание — процессы разрушения верхних почвенных горизонтов и подстилающих пород с помощью ветра

Дренажное осушение. Осушение переувлажненных почв или территорий с помощью естественного дренажа, гидротехнических сооружений или агротехнических мероприятий

Илистая часть почвы — совокупность всех почвенных частиц с эффективным диаметром менее 1 мкм; имеются в виду обломки пород, минералов, которые не связаны между собой органическими или минеральными веществами в агрегаты. Частицы, связанные в агрегаты, перед определением илистой части почв высвобождают из агрегатов, разрушая последние разминанием почвы или действуя на почву щелочными растворами

Инкорпорировать. Присоединять, включать в свой состав. Многие низкомолекулярные органические вещества (моносахариды, аминокислоты, углеводороды, пестициды, фенолы) могут присоединяться (инкорпорироваться) к молекулам гуминовых веществ, входя в них как естественная составная часть

Интрузия — процесс внедрения в толщу земной коры расплавленной магмы

Каолинит — часто встречающийся в почвах двухслойный минерал, пакет которого состоит из слоя кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров. Минерал устойчив, очень слабо связывает воду и катионы металлов. Часто встречается в выщелоченных горизонтах почв

Кларк — среднее содержание элемента в земной коре, термин ввел геохимик А.Е. Ферсман в честь американского ученого Ф.У. Кларка (1847—1931)

Кольматация (кольматирование) — 1) осаждение илистых наносов на земельном участке для повышения плодородия почвы или создания нового плодородного слоя;

2) процесс вымывания фильтрационными токами глинистых или илистых частиц в поры грунта в целях снижения его пористости (например, ирригационных каналов в земляных руслах)

Кора выветривания — верхние слои литосферы, преобразованные *in situ* (на месте) под воздействием физического, химического и биологического выветривания в зависимости от протекания разнооб-

разных физико-химических процессов, наличия определенных условий (климат, температура, водно-воздушный режим) и времени образования. Главные К.в. — обломочные с химически мало измененными исходными породами; сиалитные с преобладанием вторичных алюмосиликатов; ферраллитные с преобладанием минералов оксидов алюминия и железа

Ксенобиотик — чужеродное для данного организма или сообщества вещество, способное вызвать нарушение нормального протекания биологических процессов, заболевания и (экстремально) гибель животного организма (сообщества)

Кутаны — железисто-марганцевые примазки или отдельные включения темно-бурого цвета;

Лизиметр — прибор или стационарное сооружение для учета и сбора влаги (почвенного раствора), фильтрующегося через почву

Лизиметрические воды — воды, которые собирают в лизиметрах

Литофильные элементы — по классификации норвежского геохимика В.М. Гольдшмидта группа химических элементов (53 элемента), слагающих основную массу минералов земной коры (литосферы)

Международные природоохранные организации и программы:

ВОЗ — Всемирная организация здравоохранения;

МСОП — Международный союз охраны природы;

ФАО — Организация по вопросам продовольствия и сельского хозяйства;

ЮНЕП (UNEP) — Программа Организации Объединенных Наций по окружающей среде (штаб-квартира в г. Найроби, Кения, создана в 1973 г.); Занимается разработкой основ и методов комплексного научного планирования и управления ресурсами биосферы;

ЮНЕСКО — Организация Объединенных Наций по вопросам образования, науки и культуры, также занимается вопросами охраны природы и экологического образования, имеет Программу «Человек и биосфера», в рамках которой с 1970 г. выполнено более 14 проектов;

ЮНИСЕФ — Международный детский фонд;

ЮНФПА — Фонд ООН по проблемам народонаселения

Межень — ежегодно повторяющееся сезонное стояние низких (меженных) уровней воды в реках

Метанобактерии (синоним — метанотрофы) — специфическая группа анаэробных микроорганизмов, получающая энергию за счет

анаэробного окисления неорганических и простых органических соединений, сопряженного с восстановлением CO_2 до метана CH_4

Минерализация. Полное разложение органических веществ почвы до конечных простых продуктов, в числе которых преобладают CO_2 , H_2O , оксиды азота, фосфора, серы, а также некоторые простые соли. Минерализация органического вещества почв ведет к потере почвами гумуса

Монтмориллонит — трехслойный минерал, пакет которого образован одним слоем алюмогидроксильных октаэдров и двумя слоями кремнекислородных тетраэдров. Пакеты слабо скреплены катионами металлов, минерал легко набухает за счет проникновения воды в межпакетные промежутки

Новообразования органо-минеральные — почвенные соединения органического вещества с оксидами железа, марганца, алюминия, фосфора и глинистыми минералами. Различают *кутаны*, *ортзанды* и *ортштейны*

Окислительный потенциал (или окислительно-восстановительный потенциал) E_h . Показатель, характеризующий способность любой системы (в том числе почв) участвовать в реакциях окисления или восстановления. Измеряется в вольтах. Чем выше потенциал, тем в большей степени система оказывает окисляющее влияние. При низких и даже отрицательных потенциалах в почвах преобладают химические элементы в низших степенях окисления

Ортзанды — уплотненные сцементированные прослойки в песчаных почвах, ржавого, красно-бурого или кофейного цвета, выраженные морфологически от общей прокраски слоя, или собственно ортзанды) до тонких нитевидных прослоек (псевдофибры)

Ортштейны — округлые, реже угловатые и трубчатые новообразования разного гранулометрического (механического) состава. Они образуются из оксидов железа, марганца и органического вещества. Формируются в болотах, озерах, в нижних горизонтах болотно-подзолистых почв, являются диагностическим признаком заболоченных почв, своеобразные накопители различных веществ, в том числе фосфатов, тяжелых металлов

Педохимия — наука о химических свойствах почвы как самостоятельного природного тела (от слова педон, или почвенный индивидуум)

Подвижность — способность химических элементов переходить из состава твердых фаз в жидкую фазу. Понятие «подвижность» неразрывно связано с миграционной способностью соединений, так как, поступая в раствор, они могут перемещаться в ландшафте, выпадать в

осадок, улетучиваться в атмосферу, потребляться растениями. По количеству подвижных соединений поллютантов и по соответствию их ПДК устанавливают загрязнение почв и ландшафтов

Полидисперсный — состоящий из частиц различного размера. Практически все твердые составные части почвы и, в их числе обломки пород и минералов, гуминовые вещества, полидисперсны

Поллютанты (загрязняющие вещества) — химические соединения, повышенное содержание которых в биосфере и ее компонентах вызывает негативную токсико-экологическую ситуацию

ППК — почвенный поглощающий комплекс — совокупность органических, минеральных и органо-минеральных компонентов почвы, способных к поглощению и обмену ионов

Протекторные свойства почвы — способность почвы защищать подземные и поверхностные воды, атмосферный воздух, живые организмы от химического загрязнения. Проявляются путем связывания почвенными компонентами токсичных веществ, снижая таким образом вероятность их попадания как в воду и воздух, так и в живые организмы. Некоторые токсичные органические вещества могут, кроме того, разлагаться в почве биохимическим путем

Профиль почвенный. Совокупность сопряженных генетических горизонтов, на которые расчленяется горная порода в процессе почвообразования

Реакция почв. Способность почв проявлять кислотные и основные свойства. Различают актуальную реакцию, оцениваемую pH водной вытяжки из почвы, и потенциальную, проявляющуюся при взаимодействии почвы с растворами солей; чаще всего для этого используют 1M раствор KCl

Рисовые почвы — почвы рисовых полей, или рисовники

Сапрофаги — животные, питающиеся гниющими остатками организмов или выделениями животных (тиены, грифы, жуки-кожеды, личинки некоторых мух)

Семнаридный климат — полупустынный климат

Семигумидный климат — переходный от гумидного, влажного климата к полупустынному и пустынному

Сидерофильные элементы — группа переходных химических элементов VIII группы периодической системы элементов, имеющих сродство к железу (Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pb, Os) и некоторые соседние элементы (Mo, Re). В земной коре встречаются в самородном состоянии, либо в соединениях низших валентностей

Слитые почвы — очень плотные горизонты, обладающие высокой твердостью в сухом состоянии и малой твердостью и сильной пластичностью — во влажном. Склонны к сильному растрескиванию при высыхании

Слоистые (глинистые) минералы — минералы, кристаллическая решетка которых сложена чередующимися однородными слоями из оксидов кремния и оксидов (гидроксидов) алюминия. Могут быть и слои иного состава. К слоистым минералам относятся такие алюмосиликаты, как каолинит, монтмориллонит, вермикулит, хлорит и др. В почвах они обычно сосредоточены в илстой части и обуславливают многие важнейшие почвенные свойства

Сукцессия — последовательная смена биоценозов, преемственно возникающих на одной и той же территории (биотопе) под влиянием природных или антропогенных факторов

Супераквальные (надводные) ландшафты. Термин предложен Б.Б. Полюновым (1956). Тяготеют к понижениям рельефа, грунтовые воды лежат близко от поверхности

Тератогены — вещества, воздействие которых на организм приводит к аномалиям в его развитии

Тератология — наука, изучающая уродства и пороки развития у растений, животных и человека

Тип почвы — главная таксономическая единица классификации почв

Токсичность — вредное воздействие химических элементов или соединений на живые организмы (в зависимости от уровня их концентрации или содержания)

Токсичные элементы — химические элементы, которые могут отрицательно повлиять на рост и развитие живых организмов, на физиологические процессы. Отрицательное влияние начинает проявляться только при достижении некоторой минимальной концентрации, неодинаковой для различных элементов и соединений. Наиболее токсичными элементами считают ртуть, кадмий, свинец, таллий. В настоящее время чаще употребляют понятие «токсичные концентрации»

Толерантность — способность растений сохранять жизнедеятельность в условиях избытка элемента в окружающей среде (ландшафте, почве)

Устойчивость (экологическая) — способность экосистемы сохранять свою структуру и функциональные особенности при воздействии внешних и внутренних факторов

Факторы почвообразования — элементы почвенной среды, под влиянием и с участием которых образуется почва. По В.В. Докучаеву различают пять факторов почвообразования: порода, климат, растительный и животный мир, возраст и рельеф местности. Позже к ним добавился шестой фактор — хозяйственная деятельность человека, или антропогенный фактор

Фульвокислоты — специфические вещества, образующиеся в процессе гумификации из растительных и животных остатков, и отличающиеся от других гуминовых веществ высокой растворимостью в водных средах при любой их кислотности или щелочности, сравнительно невысокой молекулярной массой и слабой окраской. По современным представлениям (Д.С. Орлов, 2000) фульвокислоты не являются самостоятельной группой соединений, а рассматриваются как фракции гуминовых кислот

Фумиганты — жидкие, твердые и газообразные химические препараты для уничтожения вредителей и возбудителей болезней сельскохозяйственных растений путем обработки ядовитыми парами, газами и аэрозолями — фумигации. Применяют на складах, в теплицах, парниках, для обработки зерна, овощей, фруктов

Эрозия почв. Процесс разрушения различных почвенных горизонтов, начиная с верхних и вплоть до материнских пород. Вызывается дождевыми и талыми водами, ветром.

Предисловие к первому изданию	3
Предисловие ко второму изданию	5
Принятые сокращения	7
Введение	8
Глава 1. Источники химического загрязнения биосферы	17
1.1. Общие представления о химическом загрязнении окружающей среды	17
1.2. Промышленные источники химического загрязнения биосферы	22
1.3. Транспортное загрязнение	35
1.4. Сельскохозяйственное загрязнение	37
1.5. Коммунальное хозяйство городов	43
1.6. Общие закономерности распределения химических загрязняющих веществ в биосфере	48
Контрольные вопросы	53
Глава 2. Основные виды химических загрязняющих веществ	54
2.1. Соединения серы, фосфора, азота	54
2.2. Галогены	74
2.3. Озон	81
2.4. Фреоны	81
2.5. Оксиды углерода и углеводороды	82
2.6. Селен	88
2.7. Тяжелые металлы	92
2.8. Ароматические соединения	102
2.9. Нефть и нефтепродукты	106
2.10. Дeterгенты в природных водах	108
2.11. Пестициды в биосфере	109
2.12. Радиоактивные отходы и выбросы	112
Контрольные вопросы	115
Глава 3. Влияние химических загрязняющих веществ на биосферу и ее компоненты	116
3.1. Виды влияния химических загрязнений на окружающую среду	116
3.2. Устойчивость природных систем	116
3.3. Техногенные потоки веществ в биогеоценозе	122
3.4. Миграция химических загрязняющих веществ в биогеоценозе	128
3.4.1. Миграция химических загрязняющих веществ в природных, грунтовых и лизиметрических водах, в почвенных растворах	132

3.4.2. Миграция химических элементов в почвенном профиле	139
3.5. Влияние газопылевых выбросов на растительность	143
3.6. Тяжелые металлы	146
3.7. Радионуклиды в биосфере	157
3.8. Пестициды в биосфере	159
3.9. Минеральные удобрения в компонентах биосферы	165
3.10. Нефть и нефтепродукты в биосфере	167
3.11. Экологические последствия промышленного загрязнения биоценозов	171
3.12. Воздействие химических загрязняющих веществ на человека	177
3.13. Понятие о фитотоксичности	182
Контрольные вопросы	185
Глава 4. Предельно допустимые концентрации химических загрязняющих веществ в компонентах биосферы	186
4.1. Концепция ПДК	187
4.2. ПДК вредных веществ в атмосфере	188
4.3. ПДК вредных веществ в водной среде	193
4.4. ПДК загрязняющих веществ в почве	202
4.5. ПДК загрязняющих веществ в пищевых продуктах	207
Контрольные вопросы	208
Глава 5. Мониторинг химического загрязнения биосферы	209
5.1. Общие представления о мониторинге окружающей среды	209
5.2. Методы контроля за содержанием загрязняющих веществ в биосфере	210
5.3. Мониторинг биогеоценозов	212
5.4. Принципы и задачи почвенного мониторинга	214
5.5. Контролируемые показатели и методы почвенно-химического мониторинга	217
Методики определения фитотоксичности	224
Контрольные вопросы	226
Глава 6. Методы анализа природных объектов при химическом загрязнении	227
6.1. Методы охраны атмосферы от химических загрязнений	227
6.2. Методы контроля состояния воздуха и газовых потоков	234
6.3. Методы контроля состояния органического вещества почвы	239
6.3.1. Пробоподготовка	243
6.3.2. Методы анализа	244
6.4. Методы оценки уровня загрязнения почв металлами	248
6.5. Методы анализа природных вод	250
6.6. Методы контроля состава сточных вод	252
6.7. Методы очистки сточных вод	256
Контрольные вопросы	261

Глава 7. Современные проблемы охраны природы в Российской Федерации	262
7.1. Почвенный покров Российской Федерации и его сопротивляемость химическому загрязнению	262
7.2. Региональные экологические проблемы	269
7.3. Проблемы экспорта и импорта токсических отходов	275
7.4. Земельные ресурсы на современном этапе	276
Контрольные вопросы	278
Глава 8. Защита биосферы от химических загрязнений	279
8.1. Защита биосферы от загрязнения твердыми отходами	279
8.2. Использование промышленных и коммунально-бытовых отходов в сельском хозяйстве	282
8.3. Рекультивация нарушенных промышленностью территорий	293
8.4. Рекультивация загрязненных почв	300
Контрольные вопросы	305
Заключение	306
Приложения	312
Список литературы	320
Краткий словарь терминов	323

Учебное издание

Орлов Дмитрий Сергеевич
Садовникова Людмила Константиновна
Лозановская Ирина Николаевна

ЭКОЛОГИЯ И ОХРАНА БИОСФЕРЫ ПРИ ХИМИЧЕСКОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

Научный редактор *А.В. Бородина*
Художественный редактор *Ю.Э. Иванова*
Технический редактор *Н.В. Быкова*
Компьютерная верстка *С.Н. Луговая*
Корректор *О.Н. Шебашова*
Оператор *М.Н. Паскарь*

Лицензия ИД № 06236 от 09.11.01.

Изд. № ВТИ-127. Сдано в набор 03.07.01. Подп. в печать 17.12.01.

Формат 60 x 88¹/₁₆. Бум. офсетн. Гарнитура «Таймс».

Печать офсетн. Объем 20,58 усл. печ. л. + 0,25 усл. печ. л. форз. 20,83 усл. кр.-отт.

22,09 уч.-изд. л. + 0,29 уч.-изд. л. форз.

Тираж 5000 экз. Зак. № А-597.

ФГУП «Издательство «Высшая школа», 127994, Москва, ГСП-4, Неглинная ул., 29/14.
Тел.: (095) 200-04-56

E-mail: info@v-shkola.ru, http://www.v-shkola.ru

Отдел продаж: (095) 200-07-69, 200-59-39, факс (095) 200-03-01.

E-mail: sales@v-shkola.ru

Отдел «книга-почтой»: (095) 200-33-36. E-mail: bookpost@v-shkola.ru

Набрано на персональном компьютере издательства

Отпечатано в типографии ГУП ПИК «Идел-Пресс»,
420066, г. Казань, ул. Декабристов, д. 2.