

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ  
ОДЕСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ ЕКОЛОГІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

В. В. Костік

# **ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ**

Конспект лекцій

Одеса  
Одеський державний екологічний університет  
2019

УДК 54:502.2  
К72

*Рекомендовано методичною радою Одеського державного екологічного університету Міністерства освіти і науки України як конспект лекцій (протокол № 9 від 30.05.2019 р.)*

### **Костік В. В.**

Екологічна хімія : конспект лекцій. Одеса : Одеський державний екологічний університет, 2019. 127 с.

Конспект лекцій призначений для студентів, які навчаються за спеціальністю 101 «Екологія», РПД-1 «Екологічна безпека» для студентів III курсу природоохоронного факультету ОДЕКУ. Він містить основні теоретичні положення з екологічної хімії з урахуванням сучасного стану науки та досягнень у галузі методики викладання цієї науки для студентів нехімічних вузів. Для успішного закріплення теоретичних знань наприкінці курсу лекцій запропоновані питання і завдання для самостійної роботи, основна і додаткова література.

Матеріал викладено у відповідності з програмою дисципліни «Екологічна хімія» для майбутніх фахівців за вказаною спеціальністю. Конспект лекцій призначений для студентів денної та заочної форми навчання.

**ISBN 978-966-186-113-7**

© В.В. Костік, 2019  
© Одеський державний  
екологічний університет, 2020

## ЗМІСТ

ПЕРЕДМОВА.....	5
ВСТУПНА ЧАСТИНА.....	6
1 Предмет, структура, цілі і завдання Екологічної хімії.....	6
2 Екологічна хімія та фундаментальні науки.....	10
3 Основні поняття і визначення термінів.....	10
Частина I. ПРИРОДНІ ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ГЕОСФЕРАХ І БІОСФЕРІ... 14	14
1.1 Короткі відомості про геосфери Землі і біосферу.....	14
1.2 Хімічні елементи в навколишньому середовищі.....	18
1.3 Окиснювальні процеси в атмосфері.....	19
1.3.1 Особливості хімічної еволюції атмосфери.....	19
1.3.2 Механізми утворення і руйнації озону.....	21
1.3.3 Сполуки азоту в атмосфері.....	23
1.3.4 Фотохімічне окиснення метану в атмосфері.....	24
1.3.5 Парникові явища в атмосфері.....	26
1.4 Рівноважні процеси у гідросфері.....	27
1.4.1 Особливості хімічного складу природних вод.....	27
1.4.2 Профілі солоності і температури в океані.....	28
1.4.3 Природні процеси в гідросфері.....	31
1.4.4 Карбонатно-кальцієва рівновага і рН води.....	33
1.4.5 Кремній і рівноважна розчинність силікатних мінералів.....	35
1.4.6 Редокс-буферність природних водойм.....	36
1.5 Елементний склад і хімія літосфери.....	39
1.5.1 Вернадського геохімічна систематика елементів.....	39
1.5.2 Природні фізико-хімічні процеси в літосфері.....	40
1.5.3 Гіпергенез й ґрунтоутворення.....	43
1.5.4 Сполуки азоту і фосфору в ґрунтах.....	45
1.6 Біосфера і процеси, які відбуваються в ній.....	49
1.6.1 Будова й склад біосфери.....	49
1.6.2 Біосфера як термодинамічна система.....	50
1.6.3 Закон внутрішньої динамічної рівноваги у біосфері.....	53
1.6.4 Вернадського закон біогенної міграції елементів.....	56
1.6.5 Роль і значення живої речовини.....	57
1.6.6 Колообіг речовини в біосфері.....	58
1.6.7 Жива речовина в циклах колообігу.....	61
1.6.8 Особливості хімічних процесів у біосфері.....	62
Частина II. ЕКОЛОГО-ХІМІЧНІ ПРОБЛЕМИ І ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ... 64	64
2.1 Екологічна криза і її основні компоненти.....	64
2.2 «Озонові діри».....	65
2.2.1 Озон як природний фільтр УФВ.....	66
2.2.2 Хлорфторвуглеводні (ХФВ) та їх взаємодія з озоном атмосфери.....	67
2.2.3 Фотохімічний смог.....	68
2.2.4 Шляхи вирішення проблеми «озонових дір».....	69
2.3 Парниковий ефект і потепління клімату.....	70
2.3.1 Водяна пара.....	71
2.3.2 Оксиди вуглецю.....	73
2.3.3 Гіпотези сучасного потепління клімату.....	78
2.3.4 Стратегія вирішення проблеми потепління клімату.....	79

2.4	Кислотні дощі.....	80
2.4.1	Сполуки сірки та їх окиснення в атмосфері.....	81
2.4.2	Азотнокислі та інші види опадів.....	83
2.4.3	Негативні наслідки кислих опадів.....	85
2.4.4	Стратегія вирішення проблеми кислотних опадів.....	86
2.5	Забруднення біосфери суперекотоксикантами (СЕТ).....	87
2.5.1	Класифікації СЕТ.....	88
2.5.2	Основні джерела надходження СЕТ в біосферу.....	89
2.5.3	Техногенні геохімічні аномалії.....	90
2.5.4	Коефіцієнт кумуляції СЕТ та їх ГДК.....	91
2.5.5	Важкі метали як суперекотоксиканти.....	93
2.5.5.1	Ртуть та її сполуки.....	97
2.5.5.2	Свинець і його сполуки.....	100
2.5.5.3	Кадмій і його сполуки.....	103
2.5.5.4	Миш'як і його сполуки.....	106
2.5.6	Стійкі органічні забруднювальні речовини (СОЗ).....	110
2.5.6.1	Нітрозаміни.....	110
2.5.6.2	Афлатоксини.....	112
2.5.6.3	Хлорорганічні сполуки (ХОС).....	113
2.5.6.4	Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ).....	115
2.5.6.5	Діоксини.....	117
	Запитання і завдання для самостійної роботи.....	121
	Основна і додаткова література.....	125

## ПЕРЕДМОВА

Екологічна хімія відділилася від хімічних наук у другій половині ХХ сторіччя і на даний час зазнає період становлення й інтенсивного розвитку: удосконалюються методи і способи досліджень, з'являються нові погляди, гіпотези, теорії, які іноді кардинально змінюють зовсім нещодавно сформовані уявлення про функціонування біосферних систем.

Це навчальне видання актуальне, оскільки направлене, головним чином, на доповнення існуючої нечисленної навчально-методичної літератури з екологічної хімії сучасними знаннями, розсіяними по монографіях, статтях в періодичних виданнях, по численних довідниках про стан і перспективи трансформації навколишнього середовища під впливом щорічно зростаючого техногенного впливу, екологічному моніторингу регіонів і територій України.

Курс лекцій поділено на дві частини.

Вступна частина присвячена основним поняттям, цілям і завданням Екологічної хімії, взаємозв'язку предмета з фундаментальними науками.

У першій частині наведено короткі відомості про склад геосфер Землі і біосфери, розглянуто природні фізико-хімічні процеси, які протікають в них.

Друга частина присвячена еколого-хімічним проблемам: «озонові діри», парниковий ефект і потеплення клімату, кислотні опади, забруднення біосфери суперекотоксикантами (СЕТ). Проаналізовано хімічні характеристики і властивості стійких органічних забруднювальних речовин (СОЗ) і важких металів, що відносяться до СЕТ. Розглянуто механізми фізико-хімічних процесів, зумовлених емісією СЕТ і СОЗ в об'єкти біосфери, а також стратегічні напрямки у вирішенні еколого-хімічних проблем.

Конспект лекцій складено відповідно до робочої Програми навчальної дисципліни «Екологічна хімія» за спеціальністю 101 «Екологія», РПД-1 «Екологічна безпека» для студентів природоохоронного факультету ОДЕКУ. Теоретичний матеріал розбито на дві змістовні модульні контрольні (ЗМК), які будуть сформовані з наведених в кінці курсу запитань і завдань для самостійної роботи студентів (СРС).

## ВСТУПНА ГЛАВА

### 1 ПРЕДМЕТ, СТРУКТУРА, ЦІЛІ І ЗАВДАННЯ ЕКОЛОГІЧНОЇ ХІМІЇ

Розділи хімії, які вивчали хімічні основи екологічних проблем, явищ та процесів формування хімічного складу і властивостей об'єктів навколишнього середовища, зовсім недавно перетворилися на окрему науку – **Екологічну хімію**, яка вивчає хімічні процеси, що визначають стан і властивості геосфер Землі.

Напевно, до числа перших екохіміків можна віднести відомого англо-ірландського натурфілософа, хіміка, фізика і богослова Р. Бойля (1627-1691 рр.), який проводив екологічні експерименти на тваринах, вивчаючи вплив на них низького атмосферного тиску.

Французький хімік Антуан Лавуазьє ще в 70-ті роки XVIII сторіччя поєднував хімічні методи дослідження з біологічними, в яких:

- відкрив кисень та «задушливий» газ – азот;
- показав, що атмосферне повітря має багатоконпонентний склад;
- встановив, що кисень атмосфери споживається тваринами і виділяється рослинами;
- довів, що дихання людини і тварин з хімічної точки зору являє собою процес окиснення.

Активний розвиток Екологічної хімії розпочався у 80-ті роки ХХ ст. Саме в цей час у багатьох провідних закладах вищої освіти (ЗВО) в Україні і за кордоном з'явилися екологічні спеціальності і спеціалізації. Так з 1992 р. в нашому ЗВО (в той час ОГМІ) почалася підготовка фахівців в області охорони навколишнього середовища та екології. У 2001 р. на базі ОГМІ був створений Одеський державний екологічний університет (ОДЕКУ). Зараз він є провідним ЗВО в системі вищої екологічної та гідрометеорологічної освіти України, базовий заклад вищої освіти Міністерства екології та природних ресурсів України.

Можна навести чимало визначень Екологічної хімії:

- наука про хімічні процеси, які визначають склад, структуру і властивості об'єктів навколишнього середовища, відповідних біологічній цінності довкілля;
- наука про хімічні процеси і взаємодії в навколишньому середовищі (в екосфері), а також про наслідки таких взаємодій.

**Предметом** Екологічної хімії є хімічні процеси в навколишньому середовищі, зумовлені змінами, спричиненими діяльністю людини (господарської, військової та ін.). Тобто, до кола інтересів Екологічної хімії входять ті хімічні процеси в геосферах, які зумовлені прямим або непрямим впливом людства.

Екологічну хімію часто ототожнюють з такими науками як «Хімія навколишнього середовища» і «Хімічна екологія», які також

відносяться до природоохоронної тематики. Однак названі науки мають властиві їм особливості.

Так, **Хімія навколишнього середовища** – розділ хімії, який вивчає хімічні перетворення, що відбуваються в навколишньому природному середовищі (в середовищі існування і діяльності людства) і тому включає в себе більш вузькі розділи хімії, такі як:

- Геохімія – це наука про хімічний склад Землі та інших планет;
- Хімія ґрунтів – розділ ґрунтознавства, який вивчає хімічні основи ґрунтоутворення і родючості ґрунтів;
- Гідрохімія – розділ гідрології, що вивчає хімічний склад природних вод і закономірності його зміни під впливом фізичних, хімічних і біологічних впливів;
- Хімія атмосфери – це розділ науки про атмосферу Землі та інших планет;
- Хімія природних органічних сполук – розділ органічної хімії, який вивчає хімічні сполуки, що входять до складу живих організмів.

Таким чином, Хімія навколишнього середовища вивчає хімічні процеси в комплексі – джерела надходження і міграцію хімічних речовин (як природних, так і антропогенних забруднювальних речовин) в земних оболонках, їх трансформацію, взаємодію сполук і елементів між собою; служить основою для розробки або вдосконалення методів захисту навколишнього середовища від джерел забруднення і т. п.

**Хімічна екологія** – це розділ екології, який вивчає наслідки прямого та побічного впливу на навколишнє середовище хімічних речовин і можливі шляхи зменшення їх негативного впливу. В англійській літературі під Хімічної екологією (*Chemical ecology*) розуміють велику і дуже міждисциплінарну науку, спрямовану на вивчення ролі хімічних взаємодій між живими організмами і навколишнім середовищем, а також на дослідження наслідків хімічних взаємодій між видами в екосистемі. У коло наукових інтересів сучасної Хімічної екології входять питання:

- міжвидових і внутрішньовидових хімічних взаємодій, що склалися без участі людини в процесі еволюції живих організмів;
- впливу діяльності людини на біосферу та адекватного впливу біосфери на людину;
- проблеми ресурсів – мінеральних і харчових.

**Структура** Екологічної хімії, тобто її розділи, ще тільки формуються з досить широкого кола наукових напрямків, які розробляються в даний час, це дослідження:

- поширення, метаболізму і розподілу в екологічних об'єктах забруднювальних речовин як природного, так і антропогенного походження;
- впливу рівня сонячної радіації, що досягає земної поверхні, на клімат і окиснювальну ємність атмосфери;

- проблем глобальних і регіональних змін, що відбуваються в результаті антропогенного порушення природної хімічної рівноваги – смог, «кислотні дощі», хімія тропосферного та стратосферного озону, аерозольна складова атмосфери;
- особливо небезпечних забруднювальних компонентів – важких металів та їх сполук, радіонуклідів, стійких органічних забруднювальних речовин (СОЗ – діоксинів, хлорованих дибензофуранів та ін.).

У цьому плані, наприклад, на хімічному факультеті ОНУ ім. І. І. Мечникова розробляється напрямок **екологічного каталізу** – вивчається кінетика окиснювально-відновних реакцій фосфіну, озону, монооксиду вуглецю і діоксиду сірки, в яких металокомплексні сполуки використовуються як каталізатори.

**Цілі** Екологічної хімії спрямовані на:

- 1) вивчення змін речовини в навколишньому середовищі;
- 2) прогноз можливих наслідків таких змін.

Для досягнення поставленої мети Екологічна хімія досліджує навколишнє середовище, використовуючи різні методи:

- кінетичні,
- аналітичні,
- хіміко-біологічні,
- мікробіологічні та екологічні.

Дослідження хімічних процесів у навколишньому середовищі проводять з урахуванням як антропогенного впливу на компоненти навколишнього середовища, так і дію природних факторів:

- **біотичного** (різні форми впливу організмів один на одного всередині виду і між різними видами),
- та **абіотичного** (клімат, рельєф суші, а також кислотність середовища, мінералізація та ін.) **характеру**.

**Завдання** досліджень в області Екологічної хімії орієнтовані на:

- 1) розробку рекомендацій щодо зниження рівня хімічного забруднення навколишнього середовища;
- 2) вдосконалення технологічних процесів переробки сировини, утилізації відходів, очищення газових викидів і стічних вод;
- 3) прогнозування поведінки хімічних джерел забруднення в навколишньому середовищі під впливом як природних, так і антропогенних факторів;
- 4) розробку способів управління станом забруднення об'єктів навколишнього середовища.

**Завдання** прикладної Екологічної хімії спрямовані на збереження довкілля. Тут можна виділити три напрямки:

1. Розробка нових і модифікація існуючих технологій з урахуванням вимог охорони навколишнього середовища.



Вирішення цього завдання досягається двома шляхами:

А) хіміко-технологічним:

- оптимізація режимів технологічних процесів,
- проведення хімічних реакцій в м'яких умовах,
- розробка нових каталізаторів,
- заміна небезпечних стадій технологічних процесів на нові – екологічно безпечні;

Б) інженерно-організаційним:

- комплексне використання сировини,
- безвідходне виробництво,
- впровадження систем з оборотним водопостачанням та ін.

Зрозуміло, що вироблені і використані у побуті або в виробництві хімічні продукти в кінцевому підсумку потрапляють у навколишнє середовище. Тому, при впровадженні нової технології або прогресивного технологічного процесу потрібно передбачати, чи не призведуть до шкідливих наслідків нові матеріали і продукти, накопичені в природному середовищі. Одним з основних завдань Екологічної хімії якраз і є розробка критеріїв для такого відбору хімічних речовин.

**2.** Очищення побутових, виробничих стічних вод і промислових газових викидів в атмосферу.

Тут йдеться як про очищення міських стічних вод та локальну очистку викидів окремих цехів і підприємств, так і про утилізацію всіляких відходів, які утворюються в процесах очищення. При цьому є межа очищення, яка визначається необхідною глибиною очищення і економікою її виробництва. Витрати на очищення можуть зробити підприємство нерентабельним. Тому необхідно прагнути до збільшення ефективності роботи очисних споруд, одночасно зі зниженням витрат на очистку, залучаючи практично невичерпні можливості хімії.

**3.** Оцінка впливу забруднювальних речовин на навколишнє середовище.

Тут слід виділити два аспекти:

- 1) проблема токсичності забруднювальних речовин, що надходять в навколишнє середовище;
- 2) міграція і трансформація речовини під впливом природних факторів.

Роль прикладної екологічної хімії у вирішенні цього завдання полягає в оцінці швидкості трансформації забруднювальних речовин в залежності від факторів середовища. Для прогнозування поведінки забруднювальних речовин в об'єктах навколишнього середовища зазвичай використовують математичні моделі, в яких оперують відомими кінетичними параметрами.

## 2 ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ ТА ФУНДАМЕНТАЛЬНІ НАУКИ

**Екологічна хімія** – комплексна наука, яка об'єднує в собі розділи ряду наукових дисциплін:

- фізичної хімії – головним чином вивчають процеси масопереносу речовини в навколишньому середовищі,
- хімічної кінетики і каталізу – механізми і швидкість трансформації забруднюючих речовин,
- аналітичної хімії – хімічні та фізико-хімічні методи аналізу,
- біохімії – молекулярні механізми впливу забруднювальних речовин на процеси життєдіяльності та ін.

Певною мірою, Екологічна хімія пов'язана з такими галузями знань, як біологія, медицина, метеорологія, науки про землю, сільськогосподарська хімія, ґрунтознавство, геологія, фармакологія і ін.

У той же час, Екологічна хімія має властиві їй особливості, будучи наукою про хімічні процеси в навколишньому середовищі.

Сьогодні в цілій низці країн, включаючи США, Німеччину, Польщу, Молдову та ін., створені й успішно розвиваються науково-дослідні центри та наукові школи з Екологічної хімії. Засновниками Екологічної хімії є такі видатні вчені сучасності як: Дж. Бокріс, А. П. Пурмаль, А. Я. Сичов, Г. Г. Дука, Ф. Кортє, М. Бахадир, В. Клайн, Ю. І. Скурлатов, Є. І. Штам і ін.

## 3 ОСНОВНІ ПОНЯТТЯ І ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМІНІВ

Дослідженнями встановлено, що живі організми Землі для підтримки життєдіяльності використовують 30-40 хімічних елементів з 118 відкритих на нашій планеті. У своїй діяльності людина використовує практично всі наявні в природі хімічні елементи.

Відома думка, що в організмі людини містяться всі елементи періодичної системи Менделєєва. Залежно від рівня вмісту всіх їх поділяють на три умовні групи: біогенні, мікро- і макроелементи. На 99 % людина складається з шести **біогенних елементів**: кисню, водню, вуглецю, азоту, сірки і фосфору. **Мікроелементи** (селен, мідь, цинк, залізо, бром, марганець та ін.) складають менше 0,001 %, а **макроелементи** (калій, кальцій, магній, хлор, натрій) – більше 0,001 % від маси людини.

Всі хімічні елементи циркулюють в біосфері за визначеними маршрутами: із зовнішнього середовища в організми і назад – в зовнішнє середовище. Такі, спрощено тут представлені циркуляції (в різній мірі замкнуті) отримали назву – **біогеохімічні цикли** або **колообіг** хімічних елементів.

**Екосистема** – природний комплекс, який поєднує живі організми і середовище їх існування, в якому живі і **косні** (мертві – речовини, утворені без участі живої речовини) компоненти пов'язані обміном речовини та енергії. Її можна розглядати як термодинамічно відкриту систему, здатну до саморегулювання. Поняття «екосистема», запропоновано в 1935 р. британським ботаніком А. Тенслі, якого вважають одним з перших в світі екологів.

**Полютанти** – речовини антропогенного походження, що забруднюють середовище існування живих організмів. Розрізняють полютанти: промислові (наприклад, викиди газів CO, SO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>), сільськогосподарські (стоки тваринницьких комплексів і т. п.), побутові (стоки, що містять миючі засоби та ін.).

Полютанти класифікують:

- за природою забруднювальних речовин (хімічні, фізичні, біологічні);
- за агрегатним станом (газоподібні, рідкі, тверді відходи);
- за стійкістю в природному середовищі (розкладаються, стійкі);
- за видом або якістю природного середовища, яку вони забруднюють (забруднювальні речовини в атмосфері, гідросфері, літосфері);
- за областями застосування і характером впливу;
- за способом надходження в живі організми (через їжу, шкірний контакт, дихання і т. д.).

За джерелами надходження можна виділити три групи речовин, які широко використовуються людиною у великих кількостях:

1) **біоциди** (це інсектициди, гербіциди, фунгіциди), дія яких спрямована проти рослин і живих організмів;

Навколишнє середовище особливо навантажене цими полютантами, тому що вони вже тривалий час використовуються на благо людини.

2) **харчові добавки** і косметичні засоби (консерванти, ароматизатори, антиоксиданти та ін.);

Які безпосередньо вживаються і використовуються людиною.

3) **добрива**, миючі засоби і хлоровані розчинники.

Якщо ділити полютанти на природні і невластиві навколишньому середовищу речовини, то, перш за все, слід виділити **ксенобіотики** – речовини за біологічними властивостями чужі біосфері і отримані за образом і подобою природних речовин штучно, тобто в результаті хімічного синтезу. Наприклад, близькі до природних синтетичні інсектициди – аналоги природних піретринів з новою структурою, які є нейротоксичними отрутами для комах. Таким чином, ксенобіотики – чужорідні для живих організмів хімічні речовини, які природним шляхом не входять в колообіг біогенів і, як правило, прямо або побічно породжені діяльністю людини. Це деякі пестициди, мінеральні

добрива, миючі засоби, препарати побутової хімії, хімічні лікарські засоби та ін. Потрапляючи у воду, ґрунт, можуть порушувати хід природних процесів.

Особливу групу полютантів становлять **радіоактивні речовини** – джерела йонізуючого випромінювання, яке виникає при їх розпаді і надає біологічну дію, залежно від виду випромінювання і його енергії. При оцінці дії випромінювання необхідно враховувати характер розподілу радіоактивних речовин в навколишньому середовищі і організмах, оскільки це статистично взаємопов'язане з поглиненою дозою випромінювання. Доза випромінювання вимірюється в **біологічних еквівалентах рентгена** – в берах (1 бер = 0,01 Дж/кг).

**Емісія** – це надходження забруднювальної речовини (полютантів, ксенобіотиків) в навколишнє середовище, а **імісія** – накопичення організмами або в цілому екосистемою шкідливих речовин, що знаходяться в навколишньому середовищі. Шкідливий вплив полютантів може носити як гострий, так і хронічний характер, який проявляється при критичному накопиченні забруднювальних речовин або продуктів їх хімічних перетворень.

Експерименти з тваринами показали, що багато хімічних речовин завдають непоправної шкоди живим організмам (в тому числі людині), якщо їх концентрація в навколишньому середовищі перевищує деяку критичну межу. У табл. 1 наведені найбільш небезпечні забруднювальні речовини, які локалізуються в геосферах і біосфері. Для оцінки впливу шкідливих речовин на організм людини, визначення ступеню забрудненості довкілля і впливу на рослинні та тваринні організми, проведення екологічних експертиз стану навколишнього середовища або окремих об'єктів чи районів, в усьому світі користуються таким поняттям, як **якість навколишнього середовища**, в основі цих нормативів лежать три показники: медичний, технологічний, науково-технічний (табл. 2).

Таблиця 1 – Найбільш небезпечні забруднюючі речовини в геосферах і біосфері

<b>Геосфери</b>	<b>Найбільш небезпечні забруднювальні речовини</b>
Атмосфера	- кислі гази (CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , NO <sub>x</sub> ), - завислі частинки (сажа, аерозолі), - органічні сполуки.
Гідросфера	- розчинні солі важких металів, - органічні сполуки, - нафтопродукти.
Літосфера	- солі важких металів, - нафтопродукти.
Біосфера	- ксенобіотики: суперекотоксиканти (СЕТ)

Таблиця 2 – Основі показники нормативів якості навколишнього середовища

Показники:	Призначення показника якості
Медичний	встановлює граничний рівень загрози здоров'ю людини
Технологічний	дає оцінку рівню встановлених границь техногенного впливу на людину і середовище проживання
Науково-технічний	оцінює можливість науково-технічних засобів контролювати дотримання границь впливу за всіма необхідними характеристиками

Нормативи якості навколишнього середовища виражаються як:

- **гранично допустимі концентрації** (ГДК) шкідливих речовин;
- **гранично допустимі рівні** (ГДР) впливу радіації, шуму та ін.;
- **гранично допустимі залишкові кількості** (ГДЗК) в продуктах харчування полютантів: нітратів, гербіцидів, та ін.

Залежно від величини ГДК та інших показників токсичності, всі хімічні сполуки поділяють на **4 класи небезпеки** (табл. 3).

Таблиця 3 – Класи небезпеки полютантів за величиною ГДКр.з

Клас небезпеки	ГДКр.з., мг/м <sup>3</sup>	Приклади
I – надзвичайно небезпечні	менше 0,1	ртуть, свинець – 0,01 мг/м <sup>3</sup> ; бенз(а)пірен – 0,00015 мг/м <sup>3</sup>
II – високо небезпечні	0,1 – 10	бензол, піридин, ацетальдегід
III – помірно небезпечні	10 – 100	аміак, оксиди азоту, сірководень
IV – мало небезпечні	більше 100	ацетон, діоксид вуглецю

Облік класу небезпеки дозволяє диференційовано підходити до обґрунтування необхідних профілактичних заходів щодо зниження (повного виключення) дії того чи іншого полютанта.

# Частина I. ПРИРОДНІ ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ГЕОСФЕРАХ І БІОСФЕРІ

## 1.1 КОРОТКІ ВІДОМОСТІ ПРО ГЕОСФЕРИ ЗЕМЛІ І БІОСФЕРУ

Земля поділена на концентрично розташовані шари (геосфери), які відрізняються хімічним складом, агрегатним станом і фізичними властивостями. Виділяють три геосфери Землі: атмосфера; гідросфера і літосфера.

**Атмосфера** – це повітряна оболонка Землі, яка утримується її тяжінням і обертається разом з планетою.

В залежності від зміни температури атмосферу поділяють на кілька шарів: тропосферу, стратосферу, мезосферу, термосферу, екзосферу (табл. 1.1). Між цими шарами розташовані перехідні області, які мають назву тропопауза, стратопауза і т. д.

Таблиця 1.1 – Шари атмосфери і характерні процеси в них

Атмосферні шари:	H, км	Характерні особливості шарів і процесів в них
<i>Тропосфера</i>	6-20	Нижній шар атмосфери, що визначає погоду на нашій планеті, містить основну кількість водяної пари, в ньому утворюються хмари і формуються всі види опадів, з висотою температура поступово зменшується (на 0,65 °C кожні 100 м).
<i>Стратосфера</i>	50	Через поглинання озоном сонячного випромінювання в шарі від 25 до 40 км температура збільшується від -56,5 до + 0,8 °C, після ~40 км рівна 0 °C аж до 55 км.
<i>Іоносфера</i>	50-800	Це верхня частина атмосфери, що включає мезосферу і термосферу, в складі якої переважають йони (електричне заряджені частинки повітря), які виникають під дією сонячної радіації.
<i>Мезосфера</i>	80-90	Озон, водяна пара і вуглекислий газ цього шару атмосфери поглинають ультрафіолетову радіацію Сонця. Тут температура знижується на 0,25-0,3 °C кожні 100 м.
<i>Термосфера</i>	800	Тут відбуваються основні процеси поглинання і перетворення сонячного рентгенівського і ультрафіолетового випромінювань. Температура в цьому шарі залежить від сонячної активності і може становити від 200 до 2000 К.
<i>Екзосфера</i>	до 10 тис.	Верхній шар атмосфери, що складається з плазми – йонізованих газів: кисню, гелію і водню, які можуть постійно переходять в світовий простір.

Шари атмосфера відрізняються за фізичними і хімічними властивостями. Найважливішими з них є температура, густина повітря і атмосферний тиск. За стандартні атмосферні умови взято середні

значення параметрів повітря за висотою на середніх широтах північної півкулі в весняний або осінній період:

- барометричний тиск  $B = 760$  мм рт. ст. ( $P_0 = 101330$  Па);
- температура  $t = + 15$  °С ( $T_0 = 288,15$  К);
- густина  $\rho_0 = 1,225$  кг/м<sup>3</sup>.

Стан атмосфери визначає погоду і клімат на планеті. Усіма країнами світу прийнята єдина **Стандартна атмосфера** (СА) – таблиця усереднених значень параметрів повітря в залежності від висоти (табл. 1.2):

Таблиця 1.2 – Зміна температури, тиску і густини атмосфери з висотою

Висота Н, м	Температура Т, К	Тиск Р, Па	Густина, кг/м <sup>3</sup>
-500	291,4	107478	1,2849
0	288,2	101330	1,225
500	284,9	95464	1,1673
1000	281,7	89877	1,1117
5000	255,7	54052	0,7365
10 000	223,3	26500	0,4135
50 000	270,7	80	$1,03 \cdot 10^{-3}$
100 000	196,6	$3,19 \cdot 10^{-2}$	$5,55 \cdot 10^{-7}$
1 000 000	1000,0	$7,51 \cdot 10^{-9}$	$3,56 \cdot 10^{-15}$

Внутрішня поверхня атмосфери покриває гідросферу і частково земну кору, зовнішня переходить в навколосемний космічний простір – екзосферу (межа 10 000 км). Дослідники називають екзосферу **геокороною**, яка являє собою хмару з атомів водню, що світиться під впливом ультрафіолетового випромінювання. Концентрація нейтральних атомів в екзосфері менша ніж  $10^7$  частинок/см<sup>3</sup>.

За визначенням Міжнародної авіаційної федерації, межа атмосфери і космосу проходить по **лінії Кармана**, розташованої на висоті 100 км, вище якої польоти літаків неможливі.

Дані, зібрані космічним апаратом SOHO (*Solar and Heliospheric Observatory* – є спільним проектом Європейського космічного агентства і НАСА) за 20 попередніх років, аналіз яких здійснено тільки в 2019 р., свідчать, що геокорона Землі простягається як мінімум на 630 000 км, тобто Луна (яка віддалена на 384 000 км) знаходиться в атмосфері Землі.

**Гідросфера** – водна оболонка Землі представлена Світовим океаном (на 97 %), прісними водами річок і озер (1 %), льодовиковими (2 %) і підземними водами.

Земля – єдина планета Сонячної системи, на поверхні якої вода може перебувати в рідкому стані. Маса води в сучасній гідросфері досягає  $1,46 \cdot 10^{24}$  г. Більша її частина зосереджена в Світовому океані –  $1,37 \cdot 10^{24}$  г, в материкових льодах –  $0,023 \cdot 10^{24}$ , а на прісні води суші припадає лише близько  $0,001 \cdot 10^{24}$  г води. Крім вільної води на поверхні Землі частина її, у вигляді ґрунтових і порових вод, просочує континентальну і океанічну кору. Сумарна маса таких вод, мабуть, досягає  $0,066 \cdot 10^{24}$  г.

Середня солоність океанічних вод досягає 35 ‰ (промиле або тисячна частка), отже, в водах океану розчинено біля  $0,048 \cdot 10^{24}$  г солей.

Гідросферу, мабуть, можна розглядати в якості суцільної оболонки Землі, оскільки моря і океани переходять в підземні води на суші, а між сушею і морем йде постійний колообіг води. Важливою частиною гідросфери є річки – водні потоки, що течуть у природних руслах і живляться за рахунок поверхневого і підземного стоку з їх басейнів. Озера, болота, підземні води також частина гідросфери Землі. У льодовиках, що утворюють так звану кріосферу Землі, містяться основні запаси прісної води (близько 3/4).

Гідросфера Землі постійно збільшується в об'ємі. Вчені стверджують, що 4 млрд років тому об'єм води становив всього 20 млн км<sup>3</sup> – це в 7 тис. разів менше сучасного. У майбутньому очікується збільшення води на Землі, яка буде надходити в гідросферу з глибинних шарів Землі, а також при вулканічних виверженнях. За оцінками фахівців, об'єм води в мантії Землі становить 20 млрд км<sup>3</sup>, тобто в 15 разів більше від нинішнього об'єму гідросфери.

**Літосфера.** Земля, в першому наближенні, має форму кулі (діаметр по екватору – 12754 км і по полюсах – близько 12711 км), яка складається з декількох оболонок, поділених за хімічними або механічними властивостями.

За механічними властивостями виділяють літосферу, астеносферу, мезосферу, зовнішнє ядро і внутрішнє ядро. За хімічними властивостями Землю можна розділити на **земну кору**, верхню мантію, мантію, зовнішнє ядро і внутрішнє ядро (табл. 1.3).

Поняття **літосфери** містить в собі тверду оболонку Землі, яка складається з земної кори і пласта розм'якшених гірських порід, що входять до складу верхньої мантії, пластичний склад якої дає можливість плитам, що складають земну кору, пересуватися по ній зі швидкістю від 2 до 16 см на рік. Верхній шар літосфери пружний, а нижній – пластичний, що дає можливість плитам при русі зберігати рівновагу, незважаючи на постійні струси.



Таблиця 1.3 – Геологічні шари Землі і їх потужність, відповідно до глибини під поверхнею

Потужність шару, км.	Шар
0-60	Літосфера (локально коливається від 5 до 200 км)
0-35	Кора (локально коливається від 5 до 70 км)
35-60	Верхня частина мантії
35-2890	Мантія
2890-5150	Зовнішнє ядро
5150-6371	Внутрішнє ядро

Товщина (потужність) земної кори коливається від 5 до 70 км в глибину від поверхні. Найтонші частини океанічної кори, які лежать в основі океанічних басейнів (5-10 км), складаються з щільної залізо-магнієвої силікатної породи, такої як базальт. Нижче кори знаходиться мантія, яка відрізняється складом і фізичними властивостями – вона щільніша, містить в основному тугоплавкі елементи. Дослідженнями встановлено, що літосфера складається з: кисню – 49 %; кремнію – 26 %; алюмінію – 7 %; заліза – 5 %; кальцію – 4 %. До складу літосфери входить багато мінералів, найпоширеніші – шпат і кварц.

У структурі літосфери розрізняють стабільні і рухливі зони (іншими словами, платформи і складчасті пояси).

**Платформа** – це практично нерухома частина земної кори, що складається з гранітного і базальтового шарів. Літосфера на 90 % складається з чотирнадцяти **літосферних плит**, які можуть з'єднуватись і роз'єднуватись, тому весь час змінюють свої обриси. У місцях, де вони стикаються, розташовані зони максимальної вулканічної і сейсмічної активності, а коли вони розходяться, утворюються розломи і западини (літосфера і рельєф Землі пов'язані одне з одним).

**Рельєф** – це сукупність нерівностей на земній поверхні, його умовно ділять на опуклий (материки, гори) і ввігнутий – океани, річкові долини, ущелини.

**Біосфера**, як термін що позначає область поширення життя, ще в 1863 р. ввів французький дослідник Е. Реклю, а в 1875 р. австрійський географ Зюсс, перераховуючи географічні оболонки Землі, вперше включив четверту – «біосферу». У 20-х роках ХХ ст. академік Вернадський дав чітке визначення терміна Реклю-Зюсса у своїй монографії «Біосфера», де дуже коротко, але вичерпно розкрив основні ідеї вчення про біосферу.

**Біосфера** – це сфера життя, при визначенні якої в наш час розуміють:

- 1) сукупність живих організмів в сферичному просторі планети;

2) це не тільки живі істоти, але і середовище їхнього життя;

Оскільки місцем існування організмів є повітря, вода, породи і ґрунт – тобто компоненти інших середовищ (географічних оболонок) зі своїми властивостями і речовим складом (причому, близько 30 % порід земної кори мають органогенне походження), то відносити їх до біосфери неправильно;

3) біосфера включає середовище проживання як в «чистому» вигляді, так і перетвореному в результат діяльності організмів, які існували раніше на Землі.

Верхня межа біосфери знаходиться в тропосфері, включаючи озоновий шар Землі. Нижня межа біосфери включає всю товщу гідросфери і верхню частину літосфери, потужністю приблизно 4 км. Загальна вертикальна потужність біосфери – 20 км. Таким чином, це відносно дуже тонка оболонка планети, вона заселена живими організмами, причому останні, за словами Вернадського, являють собою наймогутнішу геологічну силу.

## 1.2 ХІМІЧНІ ЕЛЕМЕНТИ В НАВКОЛИШНЬОМУ СЕРЕДОВИЩІ

**Навколишнє середовище** – це середовище проживання і діяльності людини, тобто це людина і весь навколишній світ, включаючи і природне і антропогенне середовище.

Вернадський, проводячи аналіз вмісту елементів в земній корі і в живих організмах, прийшов до висновку, що якісний склад їх дуже близький. Вчений стверджував, що по мірі розвитку методів хімічного аналізу, в живому організмі будуть знайдені всі елементи періодичної системи, які вже виявлені в «неживій» природі. В даний час в організмі людини встановлена наявність близько 70 елементів періодичної системи.

Маса земної кори на 99,8 % складається всього з 18 елементів:

O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, H, Ti, C, Cl, P, S, N, Mn, F, Ba.

Причому практично вся маса (98 %) припадає на 8 елементів:

O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg.

На 97,4 % маса живого організму складається з шести елементів – органогенів: C, H, O, N, P, S.

Слід звернути увагу – в земній корі переважають метали, а в живих організмах – неметали, що, вочевидь, зумовлене особливостями знаходження елементів в навколишньому середовищі і засвоєнням їх живими організмами:

1) формами знаходження елементів в природі, доступними для засвоєння організмами;

- 2) здатністю організмів засвоювати і виводити елемент;
- 3) здатністю організму накопичувати елемент.

З хімічної точки зору формування живих організмів з елементів навколишнього середовища зводиться до відбору з середовища тих з них, які здатні утворювати міцні і в той же час лабільні зв'язки, які легко піддаються як гомолітичному, так і гетеролітичному розриву, а також циклізації. Тому основним з органогенних елементів є вуглець. Водень і кисень в цьому плані менш лабільні атоми. Вони утворюють стійке середовище для сполук інших елементів – воду – і сприяють протіканню окиснювально-відновних процесів. Неметали N, P і S, а також метали Fe, Cu, Mo, мають особливу лабільність в утворенні хімічних зв'язків, яка зумовлена проявом їх атомів різного ступеня окиснення і досить високим координаційним числом.

Відомий вчений-філософ Дж. Бернал наголошував: «Лабільні атоми S, P і Fe, які зазнають великих змін в неорганічному світі, мають провідне значення в біохімії; а стабільні атоми Si, Al, Na, що становлять більшу частину земної кори, відіграють другорядну роль в живих організмах або відсутні зовсім».

### 1.3 ОКИСНЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ В АТМОСФЕРІ

#### 1.3.1 ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОЇ ЕВОЛЮЦІЇ АТМОСФЕРИ

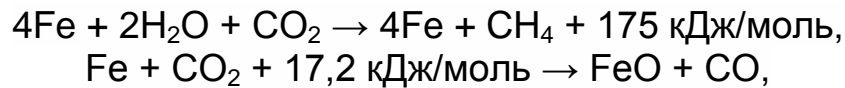
**Хімічна еволюція** – це сукупність процесів, які відбувалися в Космосі і на ранніх етапах існування Землі, що призвели до виникнення життя. Точний час утворення Землі невідомий, тому що вік планети визначити складно – різні моделі дають розбіжність від декількох млн до 100 млн років. Згідно з сучасними даними, вік Землі становить 4,54 млрд років ( $4,54 \cdot 10^9 \pm 1\%$ ).

Існує гіпотеза, що формування Землі почалося з утворення кальцій-алюмінієвих конкрецій і метеоритів. На першому етапі утворилися літосфера, гідросфера, атмосфера. Літосфера виникла внаслідок вулканізму, викинута на поверхню Землі лава утворила кору Землі. Гідросфера також створена вулканами – 3 % маси лави становить водяна пара, яка конденсувалася. Це призвело до появи опадів і Первинного океану.

Атмосфера утворилася при дегазації лав. Спочатку Земля мала **Первинну атмосферу**. Але маса Землі була нездатна утримувати гази, і вони розсіювалися в космічному просторі. Поступово Земля збільшила свою масу за рахунок космічного пилу і метеоритів, які привносили органічну речовину. **Вторинна атмосфера** виникла теж за рахунок дегазації лав. Близько 4 млрд років тому, атмосфера Землі була менш щільною, ніж зараз і складалася в основному з азоту (~0,67 атм) з невеликими домішками благородних газів ( $\sim 2 \cdot 10^{-5}$  атм). Потім (близько 2,7 млрд років тому) почалося порівняно швидке

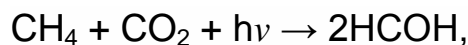
наростання тиску CO<sub>2</sub>, і атмосфера в основному стала вуглекислотною. На піку розвитку атмосфери парціальний тиск CO<sub>2</sub> перевищував 5 атм при парціальному тиску азоту близько 1 атм. Сумарний тиск атмосфери в той час перевищував 6 атм.

Припускають, що завдяки вуглекислотній атмосфері повинні були накопичуватися CH<sub>4</sub> і CO, які утворюються при окисненні заліза водою в присутності CO<sub>2</sub>:

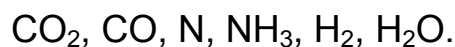


при цьому атмосфера ставала за складом азотно-вуглекислотно-метановою і в ній переважали відновлювальні процеси.

Надалі, відновний потенціал атмосфери повинен був різко знизитися завдяки окисненню метану під дією сонячного випромінювання з утворенням формальдегіду:



який, згідно з новітньою гіпотезою, зіграв першорядну роль у зародженні життя на Землі. В результаті атмосфера стала вуглекислотно-азотною лише з невеликими добавками метану і рівноважним вмістом вологи:



Після різкого зниження тектонічної активності Землі активізувалися процеси зв'язування вуглекислого газу в карбонатах. Протягом короткого часу (~ 100 млн років) з атмосфери був видалений весь вуглекислий газ і земна атмосфера стала азотною із загальним тиском близько 1 атм.

Нарешті, після повного зникнення вільного (металевого) заліза в атмосфері став поступово накопичуватися кисень. Кисень з'явився в атмосфері завдяки **фотолізу** – розкладанню парів води атмосфери сонячними променями. Подальше збагачення атмосфери киснем в основному відбувалося за рахунок фотосинтезу за участю рослинності і вона прийняла азотно-кисневий склад **сучасної атмосфери** (табл. 1.4), вага якої становить 5,3 13<sup>15</sup> т – це приблизно мільйонна частина ваги нашої планети.

Теоретично в майбутньому загальний тиск земної атмосфери продовжить поступово знижуватися за рахунок зв'язування азоту мікроорганізмами ґрунтів.

Існує також гіпотеза, згідно якої приблизно через 600 млн років почнеться дегазація з мантиї ендегенного («внутрішнього походження») кисню, який звільниться в результаті утворення «ядерної» речовини FeFeO (або Fe<sub>2</sub>O) з гранично окиснених на той

час оксидів заліза в мантії. Це призведе до підвищення тиску кисню в атмосфері Землі до 40 атм. і вище. Але станеться це, на наше щастя, ще дуже не скоро.

Таблиця 1.4 – Склад основних газів у первинній та сучасній атмосфері Землі

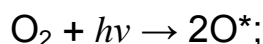
Газ	Склад земної атмосфери (% об.)	
	Первинна атмосфера	Сучасна атмосфера
Азот (N <sub>2</sub> )	1,5	78,084
Кисень (O <sub>2</sub> )	0	20,946
Озон (O <sub>3</sub> )	-	10 <sup>-5</sup>
Вуглекислий газ (CO <sub>2</sub> )	98	3,95·10 <sup>-2</sup>
Оксид вуглецю (CO)	-	10 <sup>-4</sup>
Водяна пара	0,4	0,2 – 2,5
Аргон (Ar)	0,19	0,934

### 1.3.2 МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ І РУЙНАЦІЇ ОЗОНУ

У 1785 році голландський фізик Мартін ван Марум виявив, що після пропускання електричного заряду крізь повітря, останній набуває характерного запаху і потужних окисних властивостей. Німецький хімік Х. Ф. Шенбейн в 1840 р. дослідив, описав властивості і дав назву новій речовині – «**озон**» (з грец. «який пахне»). Значно пізніше, в 1912 р., французькі фізики Ш. Фабрі та А. Буїссон, за допомогою спектроскопічних вимірювань ультрафіолетового випромінювання (УФВ) довели, що озон постійно існує у віддалених від Землі шарах атмосфери.

У 1930 році англієць Сідні Чепмен запропонував фотохімічну теорію утворення і руйнації озону в атмосфері, що отримала назву «**нульовий цикл Чепмена**». Суть запропонованої теорії можна представити ланцюжком (сімейством) реакцій:

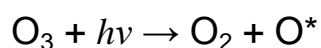
- 1) під впливом сонячної радіації з довжиною хвилі від 175 – 200 нм до 242 нм (УФВ) відбувається фотоліз кисню



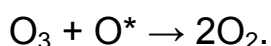
- 2) молекулярний кисень, взаємодіючи з атомарним киснем (O<sup>\*</sup>), утворює молекулу озону



- 3) молекула озону руйнується в результаті фотолізу



або в наслідок взаємодії з атомарним киснем



Озон – надзвичайно хімічно активний і вступає в реакцію з багатьма речовинами, що зумовлює його руйнування в атмосфері. Крім механізму Чепмена, де участь в розпаді озону приймає кисень, відомі ще ряд сімейств реакцій, що ведуть до руйнування озону, наприклад, азотний, водневий і галогеновий каталітичні цикли (табл. 1.5).

Таблиця 1.5 – Каталітичні цикли руйнації озону і сімейства реакцій в них

Цикли руйнації $\text{O}_3$	Сімейства реакцій
Азотний	$\text{N}_2\text{O} + \text{O}^* \rightarrow \text{NO} + \text{NO};$ $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2;$ $\text{NO}_2 + \text{O}^* \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$
Водневий	$\text{H}_2\text{O} + \text{O}^* \rightarrow \text{OH}^* + \text{OH}^*$ $\text{OH}^* + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}^* + 2\text{O}_2$
Галогеновий (наприклад, хлорний)	$\text{Cl}^* + \text{O}_3 \rightarrow \text{ClO} + \text{O}_2$ $\text{ClO} + \text{O}^* \rightarrow \text{Cl}^* + \text{O}_2$

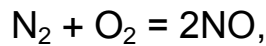
Характер розподілу озону в атмосфері пов'язаний з процесами утворення і руйнування озону і залежить від пори року і географічної широти місцевості. Найбільш активно озон утворюється в стратосфері (в шарі від 10 до 50 км). Найбільше озону міститься на висоті приблизно 25 км, де можна знайти не більше 5-10 молекул озону на мільйон молекул повітря.

Вміст озону в атмосфері Землі вимірюють в **одиницях Добсона** (DU). Ця розмірність отримала свою назву на честь Гордона Добсона, який в 1920 р. сконструював спектрометр для вимірювання рівня озону. Одна одиниця Добсона при температурі 0 °C і тиску 1 атм відповідає 0,01 мм шару чистого озону як би «притиснутого» до поверхні Землі. Таке трактування способу вираження загального вмісту  $\text{O}_3$  в атмосфері призвело до формування в суспільній свідомості поняття *озоновий шар* (озоносфера) або тонкого озонowego екрану, нібито існуючого в атмосфері. Насправді озон нерівномірно розподілений в шарі повітря від поверхні Землі до верхньої межі мезосфери. Нормальна концентрація озону – приблизно 300 DU; в так званій «озоновій дірі» концентрація озону менше – до 100 DU.

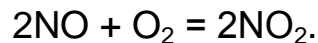
### 1.3.3 СПОЛУКИ АЗОТУ В АТМОСФЕРІ

Сполуки азоту до верхньої межі біосфери – тропосфери представлені в основному оксидами азоту ( $\text{NO}_x$ ).

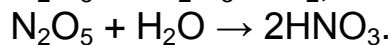
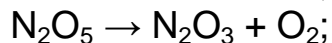
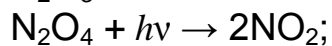
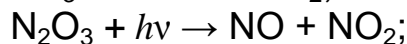
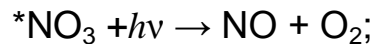
В атмосфері сполуки азоту з киснем утворюються внаслідок природних явищ, таких як блискавки і лісові пожежі. Так, наприклад, під дією електричного розряду азот реагує з киснем повітря утворюючи монооксид:



який може реагувати з наступною молекулою кисню:



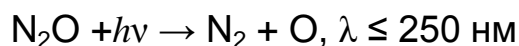
Взагалі в умовах тропосфери кисневмісні сполуки азоту нестійкі, тому що вони швидко розкладаються під дією УФВ і атмосферної вологи за наступними рівняннями:



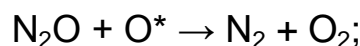
Зі стійких в тропосфері оксидів азоту слід виділити:

- геміоксид (закис) азоту ( $\text{N}_2\text{O}$ ),
- оксид азоту ( $\text{NO}$ )
- діоксид азоту ( $\text{NO}_2$ ).

Концентрація **геміоксида азоту** в тропосфері близько  $0,3 \text{ млн}^{-1}$ . Час перебування молекул  $\text{N}_2\text{O}$  в атмосфері в середньому становить 20 років. Щорічно від природних процесів денітрифікації в атмосферу надходить близько 100 млн т геміоксида азоту. З атмосфери  $\text{N}_2\text{O}$  виводиться в результаті процесів фотодисоціації:



або взаємодії зі збудженим атомом кисню:



Великий час життя геміоксида азоту в тропосфері обумовлений тим, що тут практично немає випромінювання з  $\lambda < 250 \text{ нм}$  і низька концентрація збуджених атомів кисню. Ця ситуація змінюється в стратосфері, куди можуть переміститися молекули  $\text{N}_2\text{O}$ , де швидкість їхнього розкладання різко зростає. Концентрація  $\text{N}_2\text{O}$  на висоті 35 км в 10 разів менша, ніж в тропосфері.

Оксид і діоксид азоту в тропосфері піддаються взаємним перетворенням. У тропосферу надходять, в перерахунку на елементарний азот, від 20 до 90 млн т  $\text{NO}_x$  у рік. Крім природних оксидів азоту в атмосферу щорічно викидається близько 20 млн т антропогенних  $\text{NO}_x$ . Як природні, так і антропогенні викиди переважно містять монооксид азоту ( $\text{NO}$ ).

На рис. 1.1 представлена схема взаємних перетворень азотовмісних сполук – так званий, атмосферний цикл сполук азоту.

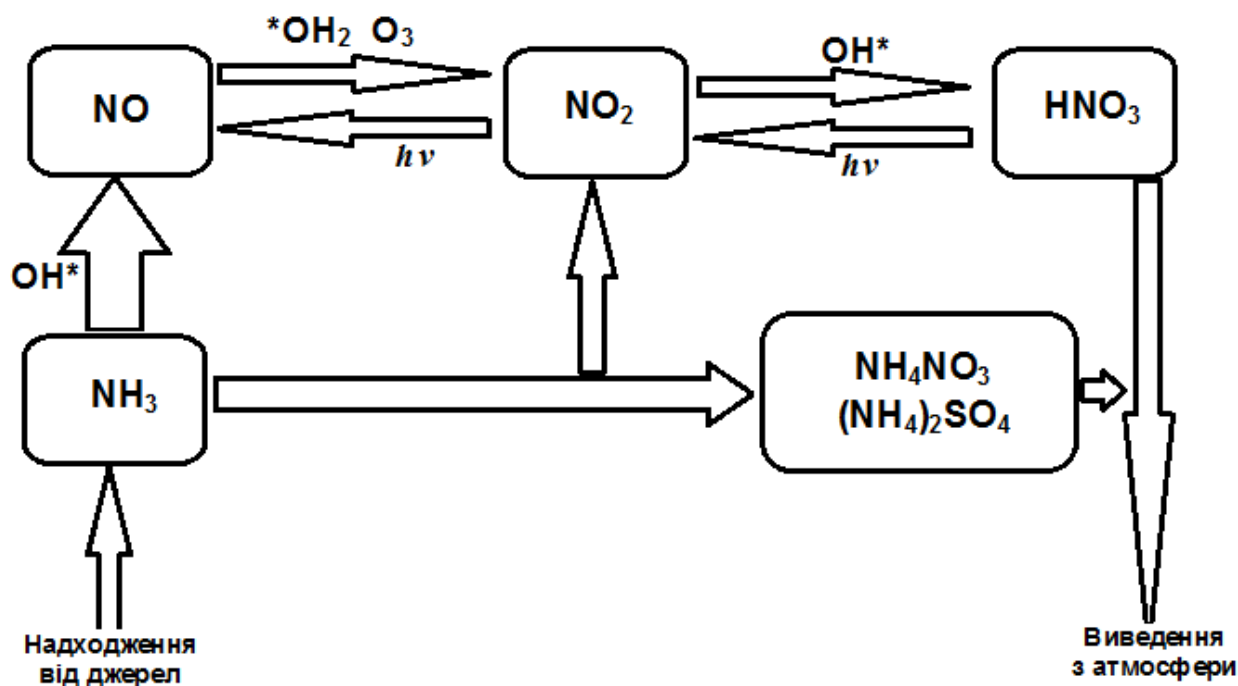
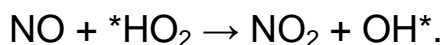
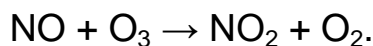


Рис. 1.1 – Атмосферний цикл сполук азоту

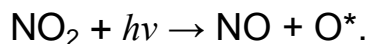
У тропосфері  $\text{NO}$  переходить в  $\text{NO}_2$  після взаємодії з гідропероксидними радикалами ( $^*\text{HO}_2$ ):



Оксид азоту також може окиснюватися взаємодіючи з озоном:



Діоксид азоту під дією сонячного випромінювання з  $\lambda < 398$  нм розкладається на оксид азоту і збуджений атом кисню:



Утворений  $\text{NO}$  знову окиснюється, а атомарний кисень витрачається на утворення тропосферного озону.

#### 1.3.4 ФОТОХІМІЧНЕ ОКИСНЕННЯ МЕТАНУ В АТМОСФЕРІ

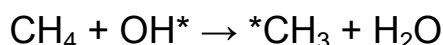
Можливість визначати метан в атмосфері Землі з'явилась тільки



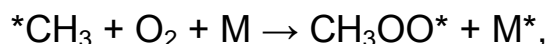
в 1947 р. Цей газ накопичується в основному в тропосфері на висоті 11-15 км. Надходження  $\text{CH}_4$  можуть бути як від природних (болота, тундра, водойми, геохімічні процеси), так і антропогенних (втрати при видобутку газу і нафти, шахти, смітники, рисові поля і тваринництво) джерел. Загальна кількість метану в атмосфері невелика – приблизно 4600-5000 Тг (1 Тг (тераграмм) =  $10^{12}$  г). Метан відрізняється малою реакційною здатністю, тому час життя його в атмосфері становить 8-12 років, причому основний стік метану з тропосфери здійснюється за рахунок дифузії в стратосферу.

Хімічні перетворення метана в тропосфері і стратосфері однакові, хоча на різних висотах початкова стадія фотохімічного окиснення метану – утворення метильного радикала ( $^*\text{CH}_3$ ), різна:

- у верхній стратосфері проходить йонізація метану під дією УФВ з  $\lambda = 160$  нм;
- в середніх шарах стратосфери окиснення починається при взаємодії з  $\text{O}^*$ ;
- в нижній стратосфері і в тропосфері, основним процесом є взаємодія з гідроксильним радикалом ( $\text{OH}^*$ ):



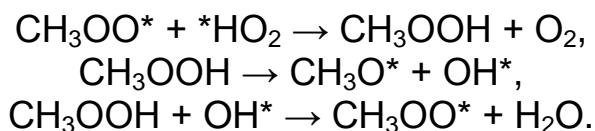
Утворений на першій стадії окиснення метана  $^*\text{CH}_3$  при зіткненні з молекулою кисня дає іншу нестійку частку – метилпероксидний радикал ( $\text{CH}_3\text{OO}^*$ ):



який в умовах атмосфери розкладається за двома можливими напрямками:

- 1)  $\text{CH}_3\text{OO}^* + \text{NO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}^* + \text{NO}_2$ ,
- 2)  $\text{CH}_3\text{OO}^* + \text{CH}_3\text{OO}^* \rightarrow 2\text{CH}_3\text{O}^* + \text{O}_2$ .

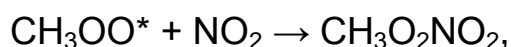
або через проміжне утворення гідроперексидів, які розкладаються при опроміненні в ближній області УФВ і при взаємодії її з  $\text{OH}^*$ :



Тут може відбуватися приєднання метилпероксидних радикалів до оксидів азоту з утворенням малостійких побічних продуктів:

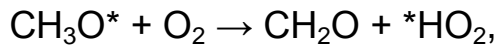


або

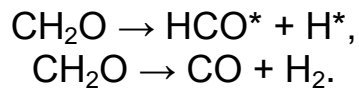


розпадаються під дією УФВ на похідні компоненти.

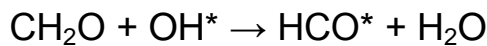
Взаємодія метоксильних радикалів ( $\text{CH}_3\text{O}^*$ ) з киснем призводить до утворення молекули формальдегіду:



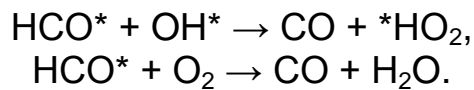
який піддається фотолізу при поглинанні УФВ в ближній області:



Квантовий вихід цих реакцій, при опроміненні світлом з довжиною хвилі коротше 350 нм, дорівнює одиниці. Формільний радикал ( $\text{HCO}^*$ ) може також утворитися в результаті реакції:



і, після взаємодії з  $\text{OH}^*$  або з киснем, перетворитися в монооксид вуглецю:



Як видно, роль метану в екологічних процесах, які протікають в атмосфері, виключно велика. В наш час важливим завданням для багатьох регіонів земної кулі, в тому числі і для України, є інвентаризація існуючих джерел метану, виявлення і прогнозування появи нових джерел.

### 1.3.5 ПАРНИКОВІ ЯВИЩА В АТМОСФЕРІ

**Парникові явища** – це підвищення температури нижніх шарів атмосфери планети в порівнянні з ефективною температурою, тобто температурою теплового випромінювання Землі, яку спостерігають з космосу. Позитивний наслідок парникового ефекту полягає в створенні температурних умов, які сприяють появі життя на Землі – в іншому випадку середньорічне значення температури повітря складало б  $-18^\circ\text{C}$ .

У 1827 році Жозеф Фур'є описав механізм парникового ефекту – поглинаючи видиме світло, поверхня Землі нагрівається і випромінює теплові (ІЧ) промені, а оскільки для теплового випромінювання атмосфера менш прозора, то тепло біля поверхні планети накопичується. Газы, які входять до складу атмосфери і здатні пропускати сонячне випромінювання з космосу, а також поглинати ІЧВ, відбите від поверхні Землі, отримали назву **парникові газы**. Головні парникові газы і їх внесок в тепловий баланс Землі наведені в табл. 1.6.

Основний внесок у парниковий ефект земної атмосфери, як видно з табл. 1.6, вносить водяна пара і вуглекислий газ, вплив інших газів не такий істотний через їхню малу концентрацію в атмосфері.

Таблиця. 1.6 – Головні парникові гази

Парниковий газ	Внесок у парниковий ефект, %
Водяна пара	36 – 72
Діоксид вуглецю	9 – 26
Метан	4 – 9
Озон	3 – 7

Вважають, що причиною виникнення парникового ефекту була вулканічна активність, яка постачала в земну атмосферу сотні мільйонів років тому величезну кількість  $H_2O$  і  $CO_2$ , через що температура води в Світовому океані була близька до точки кипіння. З появою рослинності  $CO_2$  став активно поглинатися із земної атмосфери, зменшився парниковий ефект і встановилась рівновага, яка підтримує середньорічну температуру на рівні  $+15\text{ }^\circ\text{C}$ .

## 1.4 РІВНОВАЖНІ ПРОЦЕСИ У ГІДРОСФЕРІ

### 1.4.1 ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНОГО СКЛАДУ ПРИРОДНИХ ВОД

Природні води Землі є розчинами різної концентрації і різного складу, в якому можна виділити наступні групи речовин:

1) головні йони:

- аніони – гідрокарбонати ( $HCO_3^-$ ), сульфати ( $SO_4^{2-}$ ), хлориди ( $Cl^-$ );
- катіони – кальцій ( $Ca^{2+}$ ), магній ( $Mg^{2+}$ ), калій ( $K^+$ ), натрій ( $Na^+$ );

2) біогенні речовини (сполуки азоту ( $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $NH_4^+$ ), фосфору ( $PO_4^{3-}$ ), кремнію, заліза), що входять до складу організмів;

3) розчинні у воді газу:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$ , вуглеводні і інертні газу;

4) мікроелементи (практично всі метали за виключенням головних катіонів);

5) органічні речовини – органічні кислоти, складні ефіри, гумусові речовини, азотовмісні сполуки та ін.

Сольовий склад прісних вод (річок, озер, ґрунтових вод) в основному представлений карбонатами і гідрокарбонатами, переважання з яких залежить від трьох чинників:

- хімії елементів,
- режимів вивітрювання,
- біологічних процесів.

Сольовий склад морської води (табл. 1.7), на відміну від вод суші, містить переважно хлориди і має постійне кількісне співвідношення між концентраціями головних йонів у будь-якій точці

Світового океану. Ця важлива властивість морської води отримала назву **закону Дітмара**, за іменем англійського хіміка, який обґрунтував її в 1884 р.

Як писав відомий гідрохімік О. А. Альокін, «... це положення встановлено твердо і може вважатися найголовнішою закономірністю в хімії океану, сформульованої в такий спосіб: у воді відкритого океану незалежно від абсолютної концентрації кількісні співвідношення між концентраціями головних йонів завжди однакові».

#### 1.4.2 ПРОФІЛІ СОЛОНОСТІ І ТЕМПЕРАТУРИ В ОКЕАНІ

**Солоність морської води** визначається як вага в грамах неорганічних йонів в 1 кг води і вимірюється за її електропровідністю. Води відкритого океану мають солоність 32 – 37 г/дм<sup>3</sup>. Концентрація йонів солей може бути виражена у вигляді йонної сили:

$$I = 0,5 \cdot \sum c_i \cdot z_i,$$

де  $I$  – йонна сила (моль/дм<sup>3</sup>);

$c_i$  – концентрація  $i$ -го йона, моль/дм<sup>3</sup>;

$z_i$  – заряд  $i$ -го йона.

Таблиця 1.7 – Загальний молярний склад морської води

Компонент	Концентрація, моль/кг
H <sub>2</sub> O	53,6
Cl <sup>-</sup>	5,46·10 <sup>-1</sup>
Na <sup>+</sup>	4,69·10 <sup>-1</sup>
Mg <sup>2+</sup>	5,28·10 <sup>-2</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,83·10 <sup>-2</sup>
Ca <sup>2+</sup>	1,03·10 <sup>-2</sup>
K <sup>+</sup>	1,02·10 <sup>-2</sup>
C	2,06·10 <sup>-3</sup>
Br <sup>-</sup>	8,44·10 <sup>-4</sup>
B	4,16·10 <sup>-4</sup>
Sr <sup>2+</sup>	9,1·10 <sup>-5</sup>
F <sup>-</sup>	6,8·10 <sup>-5</sup>
Au <sup>3+</sup>	2·10 <sup>-11</sup>

Морська вода має дуже високе значення йонної сили, яке дорівнює 0,7 моль/дм<sup>3</sup>, річкові води значно менше, близько 0,5·10<sup>-3</sup> моль/дм<sup>3</sup>. Властивості морської води як концентрованої системи істотно відрізняються від властивостей ідеальних розчинів, тому в фізико-хімії морських вод враховують зниження реакційної

здатності йонів, обчислюючи активну концентрацію йона, як рівну добутку її концентрації, вираженої в моль/дм<sup>3</sup>, на коефіцієнт активності. Морська вода занадто складна система, щоб виміряти коефіцієнти активності всіх йонів. Однак для деяких вони відомі, наприклад, для Ca<sup>2+</sup> коефіцієнт активності дорівнює 0,26, для карбонат-іона CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – 0,20.

Завдяки закону Дітмара можна, визначивши концентрацію лише реперного компонента води, наприклад її хлорність, розрахувати вміст інших йонів. **Хлорність води** – це число грам-іонів хлору, яка еквівалентна сумі йонів галогенів, що містять в 1 кг води.

Солоність морських вод різна: Балтійське море – 5 г/дм<sup>3</sup>, Чорне море – 18 г/дм<sup>3</sup>, Червоне – 41 г/дм<sup>3</sup>, Мертве – від 260 до 310 г/дм<sup>3</sup>. Стверджують, що солоність і йонний склад морської води залишаються приблизно постійними протягом останніх 900 млн років.

**Густина морської води** в середньому становить величину порядку 1,028 г/см<sup>3</sup> при 0 °С. Причому на глибині густина трохи вище, наприклад, на глибині 5 км вона досягає 1,05 г/см<sup>3</sup>, хоча тиск становить 500 атм. Морська вода, що містить 3,5 % солей, не має температурного максимуму густини, що є одним з її важливих відмінностей від прісної води. Чим морська вода холодніша, тим важча, аж до температури –2 °С, коли в ній з'являються кристали льоду.

У відкритому океані відбуваються глобальні хімічні цикли, які зумовлені циркуляцією йонів. До основних процесів виносу йонів відносять:

- викид йонів в атмосферу з морської води,
- хімічне осадження карбонатів,
- абіогенне осадження карбонатів кальцію, силікатів і сульфідів.

У названих процесах вирішальне значення має сонячна радіація. Океан поглинає більшу частину сонячної радіації, яка проходить крізь його поверхню, причому це поглинання носить об'ємний, а не поверхневий характер. Перший метр глибин води поглинає від 60 до 90 % радіації, що надходить до океану. Нижче глибини 50 м проникає усього 0,05 % випромінювання, а випромінювання жовто-зеленої області спектра може проходити до глибин в десятки і сотні метрів. При цьому океан як би запасає тепло і нагрівається. Тепло, поглинене водною масою, переноситься за відомими законами фізики від точки до точки, формуючи, як прийнято говорити, **вертикальний профіль температури** в океані.

Вимірювання вертикального розподілу температури води показали складний характер розподілу температури за глибиною в тропіках, в помірних і високих широтах Світового океану. Причому, тільки в межах верхніх 100 м води спостерігаються сезонні зміни

температури, що вказує на відсутність глобального перемішування океанічних вод. Добре перемішаним, на думку дослідників, можна вважати тільки верхній шар океану. Товщина його може змінюватися від десятків до сотень метрів, а в дрібних морях і до дна, в залежності від гідрометеорологічних умов.

Дослідники вказують, що для перемішування природних водойм зі стійким розподілом густини за вертикаллю необхідні потужні зовнішні джерела енергії. В океані це вітро-хвильове перемішування, і конвекція в осінньо-зимовий період, які збільшують глибину залягання шару сезонного термокліна з великими градієнтами температури і солоності – від декількох сантиметрів до десятків метрів. Надходження йонів в морську воду визначається трьома джерелами:

- ріки,
- атмосферні опади,
- гідротермальні джерела.

Для хімічного колообігу головних йонів в морській воді важливим індикатором процесів є часи перебування йонів, тривалість яких може становити від 1000 до 100 млн р. Розрахунок часу перебування ґрунтується на припущенні, що основним джерелом надходження йонів в океан є річки і другорядні джерела – з атмосфери і гідротермальних вод з океанічних гірських хребтів.

Гідротермальні реакції як джерела головних йонів грають порівняно невелику роль. У районах гарячих джерел в результаті взаємодії «базальт – морська вода» в морську воду переходять елементи  $\text{Ca}^{2+}$  і силікати. Кальцій вилуговується, мабуть, з польового шпату, а силікати з базальту, що забезпечує 35 % надходження цих йонів від об'єму надходжень з річковими водами. Крім того встановлено, що осадження  $\text{SO}_4^{2-}$  (у вигляді  $\text{CaSO}_4$ ) відбувається як в корі з низхідною просочуваністю морської води, так і на ділянках гідротермальних виходів.

До основних процесів видалення (стоку) йонів відносять:

- викид йонів в атмосферу (потоки «океан – повітря»);
- процеси відкладення у вигляді евапоритів.

Найбільший внесок в процес винесення йонів з морської води від **евапоритів** – солей, які випали в результаті випаровування води в басейнах, відрізанних від відкритого океану. Таке осадження проходить поетапно – починається з малорозчинних солей і закінчується найбільш розчинними солями. Коли випаровується приблизно половина (~ 47%) об'єму води, випадає  $\text{CaCO}_3$ . Потім при приблизно чотириразовому збільшенні солоності випадає  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (гіпс). При випаровуванні близько 90 % води і концентраціях розчинених солей близько 220 г/дм<sup>3</sup> випадає  $\text{NaCl}$ , починають кристалізуватися деякі солі магнію ( $\text{Mg}^{2+}$ ) і, нарешті, осідають добре розчинні солі калію ( $\text{K}^+$ ).

Викиди головних йонів за рахунок потоків «океан – повітря»

викликаються розривами бульбашок і ударами хвиль на поверхні моря. Тут морські солі викидаються в атмосферу, причому основна їх частина негайно повертається в море, в той час як інша частина, переноситься на великі відстані і може потрапляти в річкову воду. Перенесення по повітрю морської солі є важливим стоком з морської води тільки для  $K^+$  і  $Cl^-$ .

Всі розглянуті процеси забезпечують циркуляцію йонів і, таким чином, реалізується хімічний колообіг йонів в природі.

### 1.4.3 ПРИРОДНІ ПРОЦЕСИ В ГІДРОСФЕРІ

Вода – основна речовина гідросфери – володіє аномальними властивостями, завдяки яким на нашій планеті виникло і існує життя.

**Густина** води залежить від температури. При  $4\text{ }^\circ\text{C}$  густина дистильованої води досягає максимуму. Завдяки такій особливості важкі шари охолодженої води занурюються на дно, виштовхуючи на поверхню більш «легку» воду, яка при мінусовій температурі кристалізується і, через малу теплопровідність льоду, як би «утеплює» нижні шари водойм, зберігаючи життя її мешканцям.

**Питома теплоємність** води за своєю величиною поступається тільки аміаку і водню. Тому Світовий океан повільно прогривається і охолоджується, що позначається на кліматі планети. Перепад температури океанічних вод на екваторі і полюсах близько  $30\text{ }^\circ\text{C}$ .

**Питома теплота пароутворення** води дуже висока. Ця обставина не допускає перегріву Землі, тому що значна частина енергії, яка надходить від сонця, витрачається на випаровування води. При цьому виділяється енергія зворотного процесу – перетворення пари на рідину, яка трансформується в урагани.

**Поверхневий натяг** води також аномально високий, що сприяє утворенню брижів на водній гладі, які підвищують теплообмін між атмосферою і гідросферою.

З фізичних властивостей гідросфери слід зазначити її підлеглість гравітаційним силам. У гідросфері відбуваються припливи і відпливи – періодичні зміни рівня океанічних вод за вертикаллю, які пов'язані з обертанням Землі, положенням Сонця і Місяця, а також з особливостями рельєфу місцевості.

Коротко охарактеризуємо хімічні властивості гідросфери.

Вода один з кращих розчинників, тому в природній воді присутні як неорганічні речовини, так і органічні сполуки, що зумовлено хімічними процесами в гідросфері.

У хімічному складі гідросфери переважають чотири позитивно заряджених йона металів ( $Ca^{2+}$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ). Важливим показником якості води є жорсткість, яка визначається концентрацією катіонів  $Ca^{2+}$  і  $Mg^{2+}$ . З інших елементів значення мають йони азоту, фосфору,

кремнію, заліза, що впливають на буферні властивості і локальні значення рН природної води. Відповідно до відомої класифікації води за мінеральним складом, питна вода повинна містити близько 0,5 г/дм<sup>3</sup> солей.

Органічні сполуки в природній воді містяться в невеликій кількості. Вони утворюються в результаті вимивання їх з ґрунтів і як продукти розпаду організмів.

Гідросфера має здатність шляхом хімічних перетворень самоочищатися від забруднювальних речовин, але до певних меж. Людство чекають непрості рішення щодо захисту гідросфери.

**Колообіг води** – це безперервний процес циркуляції вологи, що охоплює всі геосфери і біосферу. У процесі колообігу вода може змінювати свій агрегатний стан. Джерелами вологи є – поверхня Світового океану (85 %), поверхня суші 14 %. Рушійною силою глобального колообігу води служить сонячна енергія, яка спричиняє випаровування її з поверхні океанів і суші.

Виділяють п'ять видів колообігу води:

- 1) в атмосфері,
- 2) між атмосферою і поверхнею Землі,
- 3) між земною поверхнею і надрами літосфери,
- 4) всередині надр літосфери,
- 5) в гідросфері.

Умовно колообіг води можна представити схемою (рис. 1.2):

- випадання атмосферних опадів,
- поверхневий і підземний стік,
- інфільтрація,
- випаровування,
- перенесення водяної пари в атмосфері,
- конденсація,
- повторне випадання атмосферних опадів.



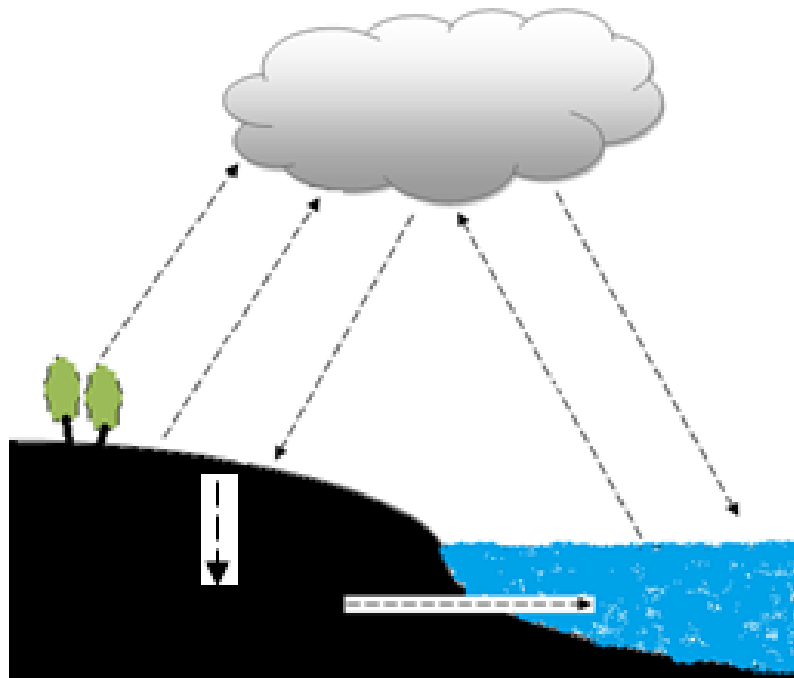


Рис. 1.2 – Колообіг води в природі

При колообігу води в межах екосистем мають місце такі особливості:

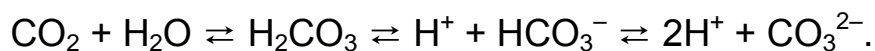
- 1) вода, що випадає у вигляді опадів, до того, як досягає ґрунту, осідає на рослинності і випаровується в атмосферу. Величина такого випаровування в помірних широтах може досягати 25 % від загальної суми опадів;
- 2) крім фізичного відбувається біологічне випаровування води рослинами – так званий процес **транспірації**. Це вода, яка пройшла крізь рослини, тобто виділена екосистемою. Від загальної кількості опадів рослини споживають приблизно 40 % і тому відіграють важливу роль у колообігу води;
- 3) частина води опадів затримується (інфільтрується) ґрунтами і тим більша, чим ґрунт багатший колоїдним комплексом – це перегній, що накопичується в ґрунті;
- 4) надлишок води, що випадає з опадами, стікає в моря і океани.

Слід зазначити, в своєму колообігу вода проходить крізь екосистеми практично без втрат. При цьому, біосфера щорічно використовує на формування біомаси тільки 1 % води, що випала у вигляді опадів.

#### 1.4.4 КАРБОНАТНО-КАЛЬЦІЄВА РІВНОВАГА І рН ПРИРОДНОЇ ВОДИ

Академік В. І. Вернадський вказував, що атмосферні гази, природні води і мінерали утворюють системи з динамічною рівновагою.

Близько 1 % розчиненого в природній воді атмосферного діоксиду вуглецю ( $\text{CO}_2$ ) реагує з водою, утворюючи вугільну кислоту, яка тут же розпадається на йони, що призводить до динамічної рівноваги:



Залежно від кількісних співвідношень між  $\text{CO}_2$  та йонами  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  в системі варіюється концентрація водневих іонів  $\text{H}^+$  (рН) і положення динамічної карбонатної рівноваги.

Крім карбонатної рівноваги в природній воді встановлюється карбонатно-кальцієва динамічна рівновага, зумовлена присутністю у воді йонів  $\text{Ca}^{2+}$ , основним джерелом яких є вапняки. Йони кальцію утворюють з  $\text{CO}_3^{2-}$  карбонат кальцію ( $\text{CaCO}_3$ ):



він випадає в осад при концентраціях, які перевищують його розчинність (S), яка залежить від температури і добутку активності його йонів:

$$S_{\text{CaCO}_3} = f \cdot C_{\text{Ca}^{2+}} \times f \cdot C_{\text{CO}_3^{2-}}.$$

Згідно Р. Хорну схема карбонатно-кальцієвої рівноваги має вигляд (рис. 1.3).

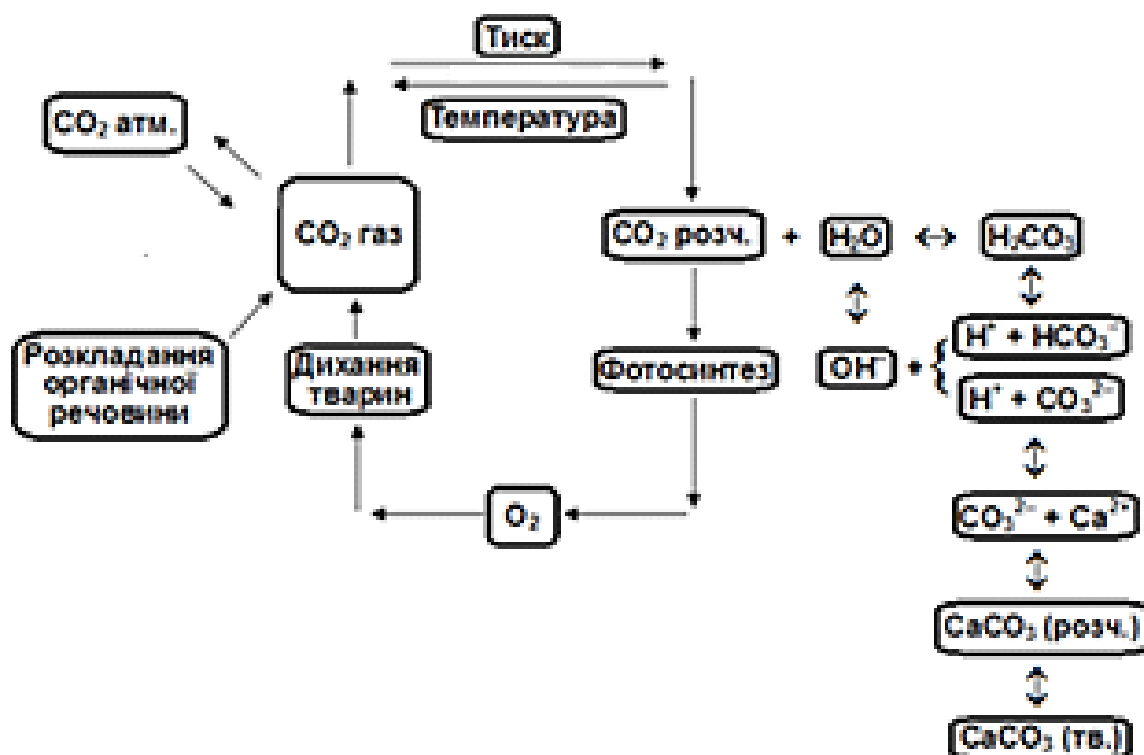


Рис. 1.3 – Схема карбонатно-кальцієвої рівноваги в природній воді

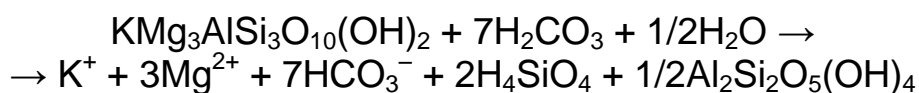
Карбонатно-кальцієва динамічна рівновага визначає співвідношення між концентраціями компонентів природної води при зміні метеорологічних умов. Наприклад, при підвищенні атмосферного тиску в воді збільшується вміст  $\text{CO}_2$ , знижується значення рН, зменшується концентрація  $\text{CO}_3^{2-}$  і вода буде менш насичена карбонатом кальцію.

Для екологічних фізико-хімічних і біологічних процесів, що протікають в природних водоймах, карбонатно-кальцієва рівновага і рН води має особливе значення.

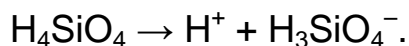
#### 1.4.5 КРЕМНІЙ І РІВНОВАЖНА РОЗЧИННІСТЬ СИЛІКАТНИХ МІНЕРАЛІВ

Кремній – другий (після кисню) за поширеністю елемент в земній корі, проте в природних водах кремній займає 4-5 місце серед розчинених компонентів, що пояснюється малою рухливістю кремнію в гідросфері.

Всього відомо близько 800 мінеральних видів силікатів і алюмосилікатів, які надходять в природну воду з відмерлими залишками рослинності водойм, зі стоками опадів і в результаті процесів розчинення або їх хімічного вивітрювання, наприклад:



Стан ортокремнієвої кислоти ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ) у воді сильно залежить від значення рН і характеризується рівновагою:



У табл. 1.8 показано, як водневий показник впливає на співвідношення похідних форм кремнієвої кислоти у воді.

Таблиця 1.8 – Форми кремнієвої кислоти в воді при різному значенні рН у відсотковому співвідношенні еквівалентів

Форми	рН			
	7	8	9	10
$\text{H}_4\text{SiO}_4$	99,9	98,6	87,7	41,5
$\text{H}_3\text{SiO}_4^-$	0,1	1,4	12,3	58,5

Усереднені концентрації кремнію в природних водах:

- в річкових – 1-20 мг/дм<sup>3</sup>;
- в підземних – 20-30 мг/дм<sup>3</sup>;
- в термальних джерелах – насиченість досягає сотень міліграмів на літр.

Відносно низька концентрація кремнію у відкритих природних

водних об'єктах зумовлена:

- 1) споживанням кремнію багатьма видами водних організмів (діатомові водорості, наприклад, на основі цього елемента вибудовують свій скелет);
- 2) протіканням реакцій витіснення кремнієвої кислоти сильнішою – вугільною, наприклад:



- 3) схильністю кремнієвої кислоти приймати гелеподібну форму.

#### 1.4.6 РЕДОКС-БУФЕРНІСТЬ ПРИРОДНИХ ВОДОЙМ

В окиснювально-відновних реакціях (ОВР) учасники перетворення змінюють свій потенціал. Речовина, яка віддає електрони, окиснюється і заряджається позитивно, а речовина, яка набуває електрони, відновлюється і заряджається негативно. Різницю електричних потенціалів називають окиснювально-відновним потенціалом (ОВП) або редокс-потенціалом (зазвичай позначають як Eh). Значення ОВП виражаються в вольтах (мілівольтах).

Для будь-якої оборотної системи ОВП визначається за формулою:

$$E_h = E_0 + (0,0581/n) \lg(\text{Ox}/\text{Red}); \quad \text{при } t = 20 \text{ }^\circ\text{C},$$

де Eh – окиснювально-відновний потенціал середовища; E<sub>0</sub> – нормальний окиснювально-відновний потенціал, при якому концентрації окисненої і відновленої форм речовини рівні між собою; Ox – концентрація окисненої форми; Red – концентрація відновленої форми; n – число електронів, які взяли участь в процесі.

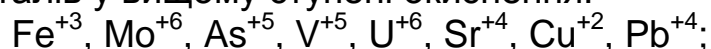
У природній воді значення Eh коливається від –400 до +700 мВ, що визначається всією сукупністю в ній окиснювальних і відновних процесів. Значення величини Eh дозволяє виявити природні води, в яких можливе існування хімічних елементів з перемінною валентністю у визначеній формі, а також виділити умови, при яких можлива міграція металів.

Розрізняють 3 основних типи геохімічних ситуацій в природних водах:

- **окиснювальна ситуація**, яка характеризується позитивними значеннями ОВП

$$E_h > + (100 - 150) \text{ мВ},$$

котрі вказують на присутність у воді вільного кисню і металів у вищому ступені окиснення:



Найчастіше зустрічається в поверхневих водах, що мають виражені кислотні властивості. ОВП такої води може досягати

800-1000 мВ, що зумовлює перебіг в них переважно окиснювальних процесів, чим і пояснюються дезінфікуючі і бактерицидні її властивості.

- **перехідна окиснювально-відновна ситуація**, яка характерна для природних вод з нестійким геохімічним режимом і перемінним вмістом сірководню і кисню. Тут вимірювані величини  $E_h$  можуть лежати в межах від 0 до + 100 мВ;

У такій воді перебігають як слабкі окиснювальні, так і слабкі відновлювальні процеси.

- **відновлювальна ситуація**, якій притаманні негативні значення ОВП

$$E_h < 0.$$

Ситуація типова для підземних вод, де присутні метали в нижчому ступені окиснення:  $Fe^{+2}$ ,  $Mn^{+2}$ ,  $Mo^{+4}$ ,  $V^{+4}$ ,  $U^{+4}$ , а також сірководень. Це типowo для підземних гірських джерел, талої води.

Існує думка, що питна вода з від'ємним значенням ОВП дає енергетичну зарядку клітинам, органам і системам. Це пояснюють тим, що електрична енергія клітинних мембран не витрачається на корекцію активності води і вона відразу ж засвоюється, тому що володіє біологічною сумісністю за цим параметром – ОВП внутрішнього середовища людини коливається від –90 мВ до –200 мВ. Воду з негативними значеннями ОВП іноді називають «живою».

Вимірювані величини  $E_h$  взаємопов'язані з водневим показником (рН) природних вод – чим вище  $E_h$ , тим нижче рН і навпаки. Природні води іноді характеризують поняттям редокс-буферності (редокс-ємності) – це аналог поняття кислотно-основної буферності – здатності розчину підтримувати незмінною (постійною) концентрацію іонів  $H^+$  (рН).

Редокс-буферні властивості води характеризують її здатність утримувати задане ефективне значення ОВП при додаванні до неї невеликих кількостей окиснювачів або відновників. **Редокс-буферну ємність** системи визначають як значення концентрації доданого до розчину окиснювача (або відновника), який відновлюється (або окиснюється) при зміні ефективного ОВП на одну одиницю.

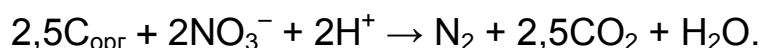
Окиснювально-відновні процеси в гідросфері мають такі особливості:

- каталізуються мікроорганізмами;
- ініціюються  $H_2O_2$ ,  $O_2$ ,  $O_3$ .

Проаналізуємо найбільш важливі природні окиснювально-відновні процеси з точки зору редокс-буферності і стану водних екосистем.

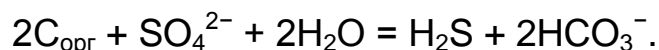
**Денітрифікація** – процес перетворення нітрату (важливого компонента харчування) в біологічно інертний молекулярний азот, де бактерії для окиснення органічної речовини ( $C_{орг}$ ) до  $CO_2$

використовують кисень, що входить до складу нітратних аніонів ( $\text{NO}_3^-$ ):



Тут крім  $\text{N}_2$  можуть утворитися оксиди  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^{+2}$  и  $\text{N}^{+4}$ , однак, з огляду на низьку концентрацію  $\text{NO}_3^-$  в природних водах (винятком можуть бути ґрунтові води), ці йони не впливають на редокс-буферність природних вод.

**Відновлення сульфатів** або **сульфат-редукція** – процес, в якому бактерії сульфат-редуктори для окиснення органічної речовини використовують кисень сульфатних аніонів і утворюють сульфіди, як продукти своєї життєдіяльності:



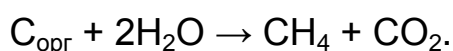
Відновлення сульфатів може чинити негативний вплив на стан екосистем водойм, тому що для багатьох представників флори і фауни  $\text{H}_2\text{S}$  діє токсично. Тут позитивне значення має присутність у водоймі сполук Fe, які реагуючи з  $\text{H}_2\text{S}$  будуть утворювати осади сульфідів. Зазвичай у водоймах, де оксиди заліза перетворюються в сульфіди, спостерігається зміна кольору води від червоно-коричневого до чорного або сірого. Оскільки сульфат-іони належать до основних йонів природних вод, мають широке поширення і зазвичай містяться в природних водах в досить великих концентраціях, то вони стабілізують редокс-рівень природних вод.

Природні процеси сульфат-редукції лежать в основі важливого явища – самоочищення природних вод від йонів важких металів, так, наприклад, дослідниками встановлено, що в природних умовах водойм Cu, Zn, Mo, Pb, Hg утворюють малорозчинні сульфіди.

**Ферментація** – процес, в якому мікроорганізми розкладають органічні речовини на більш прості сполуки. Бактеріальну ферментацію можна представити таким брутто-рівнянням:



За такою схемою при ферментації органічних домішок у водоймах утворюється метан:



Процеси ферментації помірних кількостей органічних сполук також мимовільно протікають при постійних значеннях ОВП.

## 1.5 ЕЛЕМЕНТНИЙ СКЛАД І ХІМІЯ ЛІТОСФЕРИ

### 1.5.1 ВЕРНАДСЬКОГО ГЕОХІМІЧНА СИСТЕМАТИКА ЕЛЕМЕНТІВ

Існує декілька геохімічних класифікацій хімічних елементів, які відрізняються характерними ознаками елементів, які досліджували їх автори: Гольдшмідт, Ферсман, Перельман, Щербаков та ін.

Класифікація Вернадського поділяє хімічні елементи за характером їх поведінки в процесах міграції:

Класи елементів	Елементи
Благородні гази	He, Ne, Ar, Kr, Xe
Благородні метали	Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au
Циклічні елементи	H, B, C, N, O, F, Na, Mg, Al, Si, P, S, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Ba, (Be, Cr, Ge, Zr, Sn, Sb, Te, Hf, W, Re, Hg, Tl, Pb, Bi)
Розсіяні елементи	Li, Sc, Ga, Br, Rb, Y, Nb, In, J, Cs, Ta
Рідкоземельні елементи	La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tu, Yb, Lu
Радіоактивні елементи	Po, Rn, Ra, Ac, Th, Pa, U

Найбільш поширеними елементами земної кори є

**O, Si, Al, Fe, Ca, Na, K і Mg,**

які утворюють численні оксиди і кисневмісні солі, які входять до складу різних мінералів і порід.

Реальна (усереднена) кількість різних елементів в земній корі істотно різниться. Наприклад, вміст (кг/м<sup>3</sup>) заліза становить 130, алюмінію – 230, міді – 0,26, олова – 0,1. Фахівці, дотримуючись пропозиції геохіміка Ферсмана, виражають вміст елементів в **Кларках** (К) – це усереднена кількість хімічних елементів в земній корі в об'ємних або масових відсотках. Одиниця названа на честь американського геохіміка Френка Кларка, який вивчив хімічний склад більше 6 000 видів гірських порід. Дослідження Ф. Кларка показали, що вміст кисню в земній корі становить 47 К (мас. %), кремнію – 30, алюмінію – 8, заліза – 4, кальцію – 3, натрію – 2,5, калію – 2,5, магнію – 2. Вміст всіх інших елементів (особливо розсіяних) в земній корі малий, а найменший вміст інертних елементів. Розсіяні елементи розподілені в земній корі дуже нерівномірно.

На планеті зустрічаються ділянки, де вміст тих чи інших

елементів набагато вищий від середніх значень. Для оцінки поширеності елементів на окремих ділянках земної кори Вернадський ввів поняття кларк концентрації ( $K_k$ ):

$$K_k = \frac{A}{K},$$

де  $A$  – вміст елемента в даному регіоні (мас. %),

$K$  – кларк елемента в земній корі (мас. %).

Території з високим вмістом цінних хімічних елементів називаються **геохімічними провінціями**. На півдні України, наприклад, знаходиться Нікопольський марганцевий басейн – це найбільше в світі родовище марганцевих руд.

### 1.5.2 ПРИРОДНІ ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ПРОЦЕСИ В ЛІТОСФЕРІ

В літосфері хімічні елементи знаходяться головним чином у формі мінералів – природних хімічних сполук, що мають певний хімічний склад і кристалічну структуру, в вузлах якої можуть знаходитись як головні елементи цього мінералу, так і ті, що частково замінили їх – так звані ізоморфні домішки. Ізоморфне заміщення і адсорбція грають важливу роль в процесах формування та перетворення складу літосфери.

Дія атмосфери, гідросфери та біосфери на верхню частину літосфери – земну кору, проявляється в процесах фізичного і хімічного вилуговування.

**Фізичне вилуговування** (точніше, мабуть, вивітрювання) це чисто механічне руйнування порід. Часті зміни температури, морозне вивітрювання з утворенням морозостійких тріщин і сольове розтріскування порід (виникнення тріщин під тиском кристалів солей, що утворюються), в результаті якого вони подрібнюються до частинок меншого розміру без істотних змін в хімічному складі зумовлюють розпушення структури і розпад порід на мінеральні зерна.

**Хімічне вилуговування** призводить до утворення нових речовин, воно відбувається за участю вологи, особливо підкисненої, і деяких газів (наприклад, кисню), які викликають руйнацію мінералів.

*Розчинення мінералів* – це найпростіша реакція вилуговування. Полярна молекула води здатна розірвати йонні зв'язки, наприклад, в галіті (кам'яна сіль). Розчинення галіту спрощеним рівнянням можна представити так:



Як бачимо, в реакції дисоціації галіту утворюється розчин електроліту, причому процес не залежить від рН (активної реакції середовища), так як в ньому не беруть участь йони водню ( $\text{H}^+$ ).

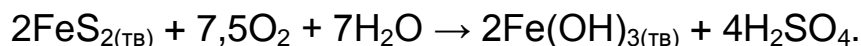
Відомі різні механізми хімічного вивітрювання, комбінації яких



діють одночасно в ході процесів руйнування різноманітних порід і мінералів.

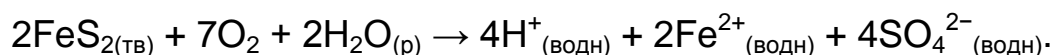
**Окиснювально-відновні реакції (ОВР).** При розкладанні речовин у відновленій формі важливу роль виконує вільний кисень.

Наприклад, окиснення відновленого заліза ( $\text{Fe}^{2+}$ ) і сірки (S) в звичайному сульфіді, піриті ( $\text{FeS}_2$ ) призводить до утворення сильної сірчаної кислоти ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ):

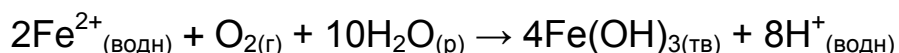


Утворення сірчаної кислоти в дренажних водах занедбаних рудників, які зазвичай містять сульфідів, робить їх дуже кислими (рН 1-2), що, в свою чергу, може збільшити розчинність, наприклад, алюмінію і стати причиною забруднення водних екосистем.

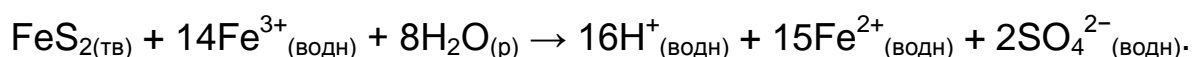
В окисненні сульфідів часто беруть участь мікроорганізми. Це можна ілюструвати реакцією окиснення піриту:



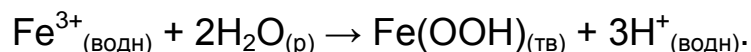
Потім відбувається доокиснення закисного заліза (II) в окис заліза(III):



Така ОВР відбувається дуже повільно при низьких значеннях рН рудникових вод. Однак при рН 3,5 – 4,5 в процесах окиснення беруть участь залізобактерії і окис заліза(III) починає взаємодіяти з піритом:



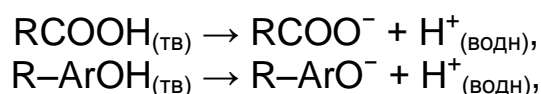
При значеннях рН = 3 і вище, залізо(III) осідає як звичайний оксид заліза(III) – гетит ( $\text{FeOOH}$ ):



Осад гетиту покриває дно струмків характерним жовто-помаранчевим нальотом. Залізобактерії використовують для свого метаболізму залізо з метою отримання енергії, а в якості джерела вуглецю – вугільну кислоту і тому можуть розвиватися там, де немає органічних речовин. Для продукування 1 г клітинного вуглецю має бути окиснено приблизно 220 г  $\text{Fe}^{3+}$ . В результаті там де мешкають ці бактерії, утворюються великі відклади оксиду заліза(III).

Органічна речовина ґрунтів також окиснюється, причому за участю мікроорганізмів. Окиснення мертвої органічної речовини до  $\text{CO}_2$  важливе з точки зору посилення кислотності ґрунтів, яка може зменшитися від рН 5 – 6 (рівноважний  $\text{CO}_2$  з атмосфери) до 4 – 5.

Насправді органічна речовина ґрунтів (гумус) не завжди повністю розкладається до  $\text{CO}_2$ . Однак продукти часткового руйнування володіють карбоксильними ( $-\text{COOH}$ ) і фенольними групами, які при дисоціації дають йони  $\text{H}^+$ :



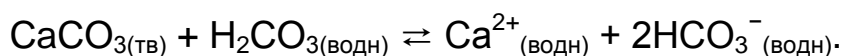
де R і Ar – аліфатичний і ароматичний вуглеводневий радикал, відповідно.

Кислотність, що накопичується при розкладанні органічної речовини, має важливе значення при руйнуванні більшості силікатів в процесі кислотного гідролізу.

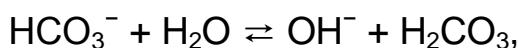
**Кислотний гідроліз.** Води суші містять розчинні форми речовин, здатні надавати їм кислотності, джерелами якої можуть бути, наприклад, процеси:

- розчинення атмосферного  $\text{CO}_2$  в дощовій воді,
- розчинення природного або антропогенного діоксиду сірки ( $\text{SO}_2$ ) з утворенням  $\text{H}_2\text{SO}_3$  і  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Реакцію між мінералами і кислими агентами вивітрювання зазвичай називають **кислотним гідролізом**. Вивітрювання  $\text{CaCO}_3$  ілюструє наступна реакція:

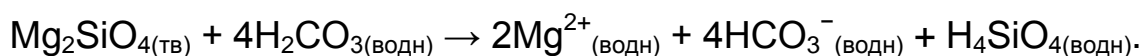


У кристалі кальциту йонний зв'язок в  $\text{CaCO}_3$  розривається, і вільні йони  $\text{CO}_3^{2-}$  притягують від вуглекислоти протони  $\text{H}^+$ , утворюючи гідрокарбонат-іон, гідроліз якого проходить за схемою:



в підсумку, як бачимо, розчин гідрокарбонатів має лужну реакцію, в результаті чого нейтралізується кислота, яка міститься у воді. Напрямок процесу, згідно принципу Ле-Шательє, залежить від кількості доступного  $\text{CO}_2$ : надлишок  $\text{CO}_2$  викликає пряму реакцію – утворення більшої кількості  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , яка розчиняє  $\text{CaCO}_3$ ; і навпаки – недолік  $\text{CO}_2$ , стимулює зворотну реакцію і осадження  $\text{CaCO}_3$ . Утворені в печерах сталактити і сталагміти є прикладом осадження  $\text{CaCO}_3$ , викликаного дегазацією  $\text{CO}_2$  з ґрунтових вод.

Кислотний гідроліз простого силікату, наприклад багатого магнієм олівіну, можна представити таким рівнянням:



Тут, при дисоціації  $\text{H}_2\text{CO}_3$  утворюється йонізований гідрокарбонат-іон, який є набагато більш сильною кислотою, ніж

нейтральна молекула ( $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ), що утворюється при розкладанні силікату.

Таким чином, сукупні процеси розчинення  $\text{CO}_2$  в ґрунтових водах, з подальшою дисоціацією  $\text{H}_2\text{CO}_3$  і утворенням  $\text{HCO}_3^-$ , в результаті кислотного гідролізу при хімічному вивітрюванні призводять до того, що природні поверхневі води мають нейтральну реакцію і переважаючим йоном в них є гідрокарбонат-іон.

### 1.5.3 ГІПЕРГЕНЕЗ Й ҐРУНТОУТВОРЕННЯ

Руйнування мінералів і гірських порід на поверхні Землі зазвичай називають процесом вивітрювання або, як різновид його, вилуговування. У 1922 р. А. Ферсман запропонував іншу назву цього процесу – **гіпергенез**. Сутність процесів гіпергенезу полягає в перегрупованні атомів і утворенні нових стійких до умов земної поверхні сполук.

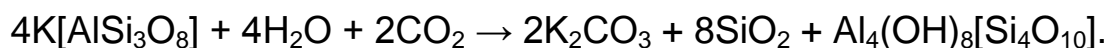
Розрізняють три типи гіпергенезу:

- 1) фізичний (механічний),
- 2) хімічний,
- 3) біологічний (органогенний).

Фізичний і хімічний гіпергенез був представлений в попередньому розділі процесами вилуговування, які призводять до розпушення мінеральних порід під дією вітру, дощу, кисню повітря, діоксиду вуглецю, води, органічних кислот і т. п.

**Біологічний гіпергенез** – це процес пов'язаний з фізичною (тиском, наприклад, корінь рослин) або хімічною дією (впливом, наприклад, органічних кислот, що виділяють мікроорганізми або коріння рослин) живої речовини, яка викликає руйнування мінералів і порід.

В процесах гіпергенезу спостерігаються незворотні зміни в структурах мінералів, що утворюють верхній шар земної кори. При цьому відбувається так зване **ґрунтоутворення** – це складний природний процес взаємодії мінеральної речовини з живими організмами і продуктами їх життєдіяльності, що призводять до переходу гірської породи в якісно новий стан. Так, наприклад, в процесі руйнування польового шпату під дією води і діоксиду вуглецю, що виділяється живою речовиною, утворюється глинистий мінерал каолініт:



Залежно від кліматичної зони, пори року та місцевих умов процеси гіпергенезу різних типів протікають з різною інтенсивністю.

Розглянемо найбільш важливі чинники, що впливають на гіпергенез:

- 1) рельєф місцевості, клімат (опади, температура) і ін.,
- 2) тип мінеральної речовини,
- 3) кінетика реакцій окремих мінералів,
- 4) біотичні фактори.

Для дохідливості обговоримо перераховані чинники окремо, розуміючи, що вони діють одночасно.

**Температура і водний режим.** Як відомо, нагрівання підвищує швидкість хімічних реакцій. Тому швидкість гіпергенезу за рахунок температури в тропіках (де середньорічна  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) буде в 4-6 рази вища, ніж скажімо в Україні. У вологому тропічному кліматі прискорення гіпергенезу відбувається як за рахунок температурного чинника, так і інтенсивності водного режиму – сильні постійні зливи сприяють швидкому вимиванню. У сухих жарких районах пустель швидкість гіпергенезу істотно менша за рахунок:

- нестачі води;
- утворення на поверхні скоринки евапорітних мінералів, карбонатів, гіпсу та ін.;
- нестачі органічних кислот і, як наслідок, низькою кислотності вод.

**Тип гірської породи.** Встановлено, що мінерали, які утворилися при високих температурах і мають більшу кількість йонних зв'язків, більш схильні до гіпергенезу. Так для мінералів, які містять багато заліза і магнію швидкість його зростає в ряду:

кварц (каркасний силікат) → слюда мусковіт → слюда біотит →  
→ амфібол → піроксен → олівін (одновимірний силікат).

У породах, які містять польові шпати (ПШ) швидкість гіпергенезу істотно залежить від різновиду породи і зростає в ряду:

калієвий ПШ → натрієвий ПШ → кальцієвий ПШ.

**Кінетика реакцій мінералів.** Дослідженнями встановлено, що швидкість процесів гіпергенезу може залежати або від інтенсивності водних потоків (дощів), або від дифузії йонів з поверхні кристалів. Так для евапорітових мінералів (розчинність більша ніж  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup>) дифузія йонів з поверхні відбувається настільки швидко, що кінетика процесу в цілому лімітується швидкістю вимивання водними потоками. Тоді як для силікатів, карбонатів та інших нерозчинних і малорозчинних мінералів (розчинність яких менша за  $10^{-4}$  моль/дм<sup>3</sup>) кінетика процесу залежить головним чином від швидкості дифузії йонів.

**Біотичні фактори.** Присутність ґрунтової органічної речовини і її розкладання мікроорганізмами сильно збільшує концентрацію  $\text{CO}_2$ ,

надаючи середовищу кислотність через утворення вугільної кислоти і тим самим посилюють швидкість гіпергенезу.

Продукти гіпергенезу утворюють **елювій** – пухкі континентальні відклади, потужність (товщина) яких може складати від 10–20 см на крутих схилах; до десятків метрів на рівнині місцевості і сотень метрів в западинах. Потужність таких відкладів залежить від перенесення речовини вітрами і водними потоками. Середній мінералогічний склад елювію істотно відрізняється від складу земної кори континентів. На пухких відкладах суші формуються ґрунти, які відіграють найважливішу роль у взаємодії живих організмів із землею корою. У ґрунтах консервується значна маса органічної речовини, синтезованої вищими рослинами. Окиснення органічної речовини в ґрунтах сприяють ферменти мікроорганізмів і абіотичні ґрунтові каталізатори, при цьому утворюється діоксид вуглецю, який при взаємодії з водою дає слабку вугільну кислоту. Це може знизити рН ґрунтів до 4–5, що робить істотний вплив на процеси вилугування.

Сам ґрунт також впливає на швидкість гіпергенеза за рахунок протікання в ньому процесів які зв'язують воду, що підвищує водопроникність і ін. Одним з важливих чинників є живі організми, наприклад дощові хробаки, личинки різноманітних комах та ін. Ґрунт бере участь у колообігу азоту, сірки і фосфору, а також багатьох металів. Тому проблема охорони ґрунтів має велике значення.

#### 1.5.4 СПОЛУКИ АЗОТУ І ФОСФОРУ В ҐРУНТАХ

Для нормального росту і розвитку рослин ґрунт, за сучасними даними, повинен містити близько 20 елементів **живлення**, без яких рослини не можуть повністю завершити цикл розвитку і які не можуть бути замінені іншими. В залежності від кількості в складі рослин, елементи живлення ділять на макро- (вуглець, кисень, водень, азот, фосфор, калій, сірка, магній і залізо); мікро- (бор, мідь, цинк, молібден, марганець, кобальт і ін.) і ультрамікроелементи.

З огляду на стислість курсу лекцій ми розглянемо тільки основні процеси в ґрунтах в яких беруть участь мікроелементи, а саме сполуки азоту і фосфору.

**Сполуки азоту в ґрунтах.** Основна кількість азоту та його сполук зосереджено в верхньому ґрунтовому горизонті у вигляді органічних сполук. На частку азоту припадає близько 5 % від маси органічної речовини ґрунту. Це приблизно 0,02 – 0,4 % від маси орного шару ґрунтів.

Серед органічних сполук азоту від 20 до 50 % складають амінокислоти. Всі органічні сполуки азоту можна розділити на ті, що легко розкладаються (це близько третини всього органічного азоту ґрунту) і на стабільну фракцію.

У ґрунтовому повітрі сполуки азоту представлені молекулярним азотом, аміаком, геміоксидом, оксидом і діоксидом азоту. У процесі газового обміну з атмосферним повітрям частина ґрунтового азоту втрачається. Внесення азотних добрив збільшує кількість сполук азоту, що надходять в атмосферу. Головними джерелами утворення газоподібних сполук азоту в ґрунті є процеси, що протікають за участю мікроорганізмів – це амоніфікація, нітрифікація і денітрифікація.

**Амоніфікація** – процес розкладання органічних речовин, що протікає за участю амоніфікованих мікроорганізмів. В результаті цього процесу в ґрунтовому повітрі з'являється газоподібний аміак, а в ґрунтовому розчині – йони амонію, які вступають у взаємодію з ґрунтово-поглинаючим комплексом, втрачаючи при цьому свою рухливість. Здатність мінералів фіксувати йони  $\text{NH}_4^+$  залежить від їх будови, ступеня вивітрювання і ступеня насичення кристалічної ґратки катіонами  $\text{K}^+$ .

**Нітрифікація** – це мікробіологічний процес окиснення  $\text{NH}_3$  до азотистої кислоти і далі до азотної кислоти, що пов'язано або з отриманням енергії (хемосинтез, автотрофна нітрифікація), або з захистом від активних форм кисню, які утворюються при розкладанні  $\text{H}_2\text{O}_2$  (гетеротрофна нітрифікація).

Там, де немає перешкод для нітрифікації, значна частина азоту представлена нітратами, і їх вміст в ґрунтовому розчині варіює від 50 до 150 мг/дм<sup>3</sup> аніонів  $\text{NO}_3^-$ .

Окиснення аміаку мікроорганізмами протікає у два етапи:

- 1) за участю нітрозних бактерій відбувається окиснення йонів  $\text{NH}_4^+$  до йонів  $\text{NO}_2^-$ ;
- 2) за участю нітратних бактерій йони  $\text{NO}_2^-$  переходять в  $\text{NO}_3^-$ .

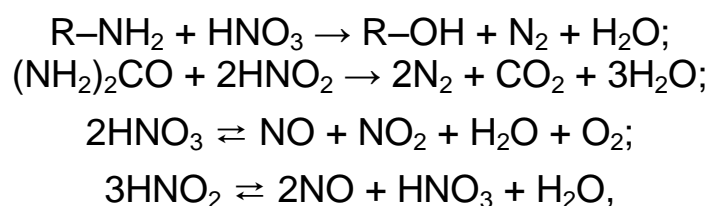
В процесі нітрифікації у ґрунт надходять йони водню:



Тому при тривалому застосуванні амонійних добрив процеси нітрифікації призводять до закиснення ґрунтів.

**Денітрифікація** – процеси відновлення нітратів до вільного азоту, який виділяється з ґрунтів в атмосферу. Розрізняють два шляхи денітрифікації:

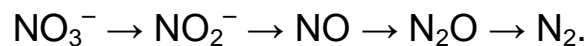
- 1) непрямий шлях або хімічний, пов'язаний з протіканням реакцій за такими схемами:



де R – вуглеводневий радикал.

Основним процесом непрямой денітрифікації є розкладання азотної і азотистої кислот, яке проходить в кислих ґрунтах (рН < 5,5). У ґрунтовому повітрі таких ґрунтів зазначається помітне збільшення вмісту діоксиду азоту.

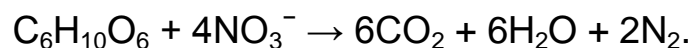
- 2) прямий або біологічний шлях, де за участю факультативних (які при наявності кисню перемикаються на звичайне дихання) анаеробних бактерій денітрифікаторів протікають біохімічні реакції в декілька стадій:



В біохімічній денітрифікації розрізняють два типи процесів:

- 1) специфічна або дисиміляторна денітрифікація, де відбувається відновлення нітратів до молекулярного азоту в результаті перенесення електронів з субстрату (донора електронів) на нітрати, при цьому вивільняється необхідна для мікроорганізмів енергія.

Енергетичний ефект процесу цього типу оцінюється в 1760 кДж/моль. Сумарно процес можна представити рівнянням:



- 2) неспецифічна денітрифікація, яка не виконує енергетичні функції.

За процесом цього типу нітрати відновлюються переважно до нітритів. Подальше відновлення нітритів відбувається в результаті дисиміляторної денітрифікації.

Більшість денітрифікуючих бактерій при високій концентрації кисню можуть перейти на звичайне дихання зі збереженням своїх функцій, тобто денітрифікація може протікати як в аеробних, так і в анаеробних умовах.

У висновку слід зазначити, що в процесі денітрифікації можуть утворюватися значні кількості закису азоту. Є дані, що щорічна емісія  $\text{N}_2\text{O}$  з ґрунтів досягає 20–50 г/га. Як ми вище обговорювали, інертний в тропосфері геміоксид азоту, потрапляючи в стратосферу, розкладається з утворенням оксиду азоту, що порушує нульовий цикл озону. Тому зростання використання азотних добрив і відповідно збільшення кількості геміоксиду азоту, що утворюється в ґрунті, може надати руйнівний вплив на «озоновий шар» планети.

**Сполуки фосфору в ґрунтах.** Загальна кількість фосфору в верхньому шарі ґрунту в середньому складає близько 1000 кг/га. Головним джерелом надходження фосфору є ґрунтоутворюючі породи і незначна частина надходить з атмосферними опадами. Щорічно з ґрунтів виноситься від 10 до 40 кг/га фосфору з врожаєм сільськогосподарських рослин. Тому фермерські господарства

додатково вносять в ґрунт сполуки фосфору з органічними та мінеральними добривами.

У ґрунтового розчині сполуки фосфору адсорбовані на поверхні неорганічних компонентів ґрунту, які присутні у вигляді аморфних і кристалічних мінералів або входять до складу органічних сполук у ґрунті. Вміст фосфору в органічних сполуках залежить від виду ґрунту, наприклад, в дерново-підзолистому ґрунті вміст фосфороорганіки може становити 10-20 % від загальної кількості фосфору в ґрунтовому шарі, а в чорноземному – 70-80 %. У складі гумінових і фульвокислот може перебувати від 2-3 до 50-80 % всього фосфору, що містить в органічній складовій ґрунту.

Фосфати беруть участь в утворенні орґано-мінеральних сполук в ґрунті, в цьому випадку ортофосфати, наприклад, можуть бути пов'язані з органічними сполуками через катіонні містки заліза, алюмінію або кальцію. Мінеральна частина твердої фази ґрунтів представлена в основному ортофосфатами, переважно мінералами апатитової групи (табл. 1.9). Всі ортофосфати, що зустрічаються в ґрунті, відносяться до важкорозчинних сполук.

Таблиця 1.9 – Деякі фосфоровмісні сполуки ґрунтів

Речовина	Формула
Гідрофосфат кальцію	$\text{CaHPO}_4$
Фосфат кальцію	$\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
Ортофосфат кальцію	$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Гідроксилапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$
Фторапатит	$\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

Трансформація сполук фосфору в ґрунтах пов'язана з протіканням процесів мінералізації органічних фосфоровмісних речовин, а також процесів іммобілізації, фіксації та мобілізації його неорганічних сполук.

**Мінералізація** – це процеси перетворення органічних сполук фосфору на мінеральні сполуки, які протікають у ґрунті за участю мікроорганізмів. Тут, під впливом різних ферментів, наприклад фітаз, відбувається виділення з органічних речовин залишків ортофосфорної кислоти. Наступні їх перетворення будуть визначатись властивостями ґрунтового розчину і складом твердої фази ґрунтів.

**Іммобілізація** – перетворення неорганічних сполук фосфору на органічні форми, які проходять в процесах життєдіяльності живих організмів. Тут фосфор може переходити, наприклад, в молекули фосфоліпідів або нуклеїнових кислот.

**Мобілізація** – це збільшення рухливості сполук фосфору за рахунок підвищення їх розчинності і перехід в ґрунтовий розчин. Для більшості ґрунтів головний шлях мобілізації пов'язаний з переходом



сполук кальцію з трикальційфосфату в гідрофосфат або дигідрофосфат кальцію:



Ці перетворення протікають в присутності вільних кислот, що утворюються при трансформації компонентів ґрунтів.

**Фіксація фосфору** – процеси, в яких знижується розчинність фосфорних сполук, вони відбуваються, наприклад, при утворенні міцних зв'язків з мінеральними компонентами ґрунту. Фіксація може протікати і в процесі хемосорбції фосфат-аніонів з ґрунтового розчину, наприклад, в результаті утворення зв'язків між фосфат-аніонами і катіонами поверхні мінералів – Al, Fe або Ca. Якщо названі катіони металів присутні в ґрунтовому розчині, то при взаємодії їх з  $\text{PO}_4^{3-}$  можливе утворення і випадіння малорозчинних фосфатів.

## 1.6 БІОСФЕРА І ПРОЦЕСИ, ЯКІ ВІДБУВАЮТЬСЯ В НІЙ

### 1.6.1 БУДОВА Й СКЛАД БІОСФЕРИ

**Біосфера** – це своєрідна оболонка Землі, яка містить усю сукупність живих організмів і ту частину речовини планети, що знаходиться в безупинному обміні з організмами.

**Будову біосфери** можна характеризувати за окремими оболонками, які вона охоплює: нижня частина атмосфери, гідросфера і верхня частина літосфери.

В. І. Вернадський в своїх роботах зазначав, що межі біосфери визначаються «полем стійкості» живих організмів, тобто крайніми межами виживання – фізико-хімічними властивостями живих молекул (білків) і їх стійкістю в умовах середовища.

*Верхня межа біосфери* проходить в нижньому шарі стратосфери, на висоті близько 20 км, де високі концентрації озону (сильного окиснювача органічних молекул) згубні для життя. У більш високих шарах стратосфери життя неможливе, тому що УФ сонячне випромінювання руйнує живі клітини. Озон поглинає короткохвильову частину сонячного спектра (УФВ), і тільки під цим екраном, нижче 20 км, можливе життя.

*Нижня межа біосфери* в літосфері. Раніше її пов'язували з температурами, що перевищують 100 °С, проте експериментально встановлене, що життя може існувати навіть при +180 °С. Сучасні нижні межі біосфери в земній тверді опускаються на 2-3 км на суші і на 1-2 км нижче дна океану. У нафтоносних прошарках земної кори живі одноклітинні організми зустрічаються ще глибше – на 4-5 км.

Більшість організмів нашої планети споживають кисень, потреба в якому прив'язує живі форми до тропосфери (від 0 до 15 км над

рівнем моря) і порівняно невеликих глибин (кілька метрів) в гідросфері і літосфері. Найбільша концентрація життя спостерігається у поверхні суші і океану.

Останні дослідження показали, що деякі організми здатні існувати при температурі  $-250\text{ }^{\circ}\text{C}$ , при дуже низькому тиску і навіть у вакуумі. Широкий діапазон також і хімічних умов середовища для мікроорганізмів – аж до життя в оцті. Відомі бактерії, які мешкають в котлах атомних реакторів, а, відтак, життя можливе навіть під дією йонізуючої радіації.

Таким чином, витривалість деяких живих організмів по відношенню до окремих факторів виходить за межі існування біосфери, тобто у живих організмів є певний «запас міцності» і потенційні можливості поширення. Це дозволяє розглядати біосферу як відкриту систему, здатну самоорганізовуватися, яка виникла на зорі геологічної еволюції Землі і у змозі до подальшого розвитку.

У найрізноманітнішою за будовою, складом і організованістю біосфері виділяють порівняно невелике число основних компонентів:

- **жива речовина** – живі організми, які населяють Землю незалежно від їх місця в різних класифікаціях.

Маса живої речовини на Землі становить в сухому вигляді порядку 2400 млрд т. Академік Вернадський вказував – жива речовина є найпотужнішою геохімічною силою нашої планети.

- **біогенна речовина** – хімічні сполуки, які утворилися в результаті життєдіяльності організмів;

Причому ці сполуки можуть і не входити до складу організмів (кам'яне вугілля, торф, гумус, крейда, вапняк, нафта та ін.).

- **косна речовина** – речовина, утворена без участі живої речовини (неорганічні породи земної кори, вода, повітря);
- **біокосна речовина** – продукти вивітрювання гірських і осадових порід, утворені за участю організмів;
- **речовина космічного походження** – метеорити, космічний пил і ін.

Стабільність і стійкість біосфери можлива за умови збереження всього різноманіття організмів і місця їх мешкання, не допускаючи змін, які виходять за рамки адаптаційних можливостей живих організмів. Діючі в біосфері механізми колообігу хімічних елементів та їх сполук, забезпечують безперервність процесів, що відбуваються в ній. Властивості і функції біосфери зумовлюються живою речовиною і середовищем її мешкання, яке створене організмами.

#### 1.6.2 БІОСФЕРА ЯК ТЕРМОДИНАМІЧНА СИСТЕМА

З термодинамічної точки зору біосфера – це складна, адаптивна, нерівноважна, відкрита система.

**Складна** тому що складається з відносно незалежних елементів, кожен з яких взаємодіє з іншими, в результаті чого система набуває нових властивостей, які непритаманні для її окремих елементів.

**Адаптивна** тому що здатна самостійно встановлювати і підтримувати на певному рівні ті чи інші показники у відповідь на зміну будь-яких чинників. Адаптація характерна для біологічних систем будь-якого рівня. Одноклітинні здатні підтримувати сталість цитоплазми (внутрішнього середовища клітини), що об'єднує всі клітинні структури і забезпечує внутрішньоклітинний транспорт речовини. Багато організмів можуть регулювати температуру свого тіла. Прикладом самоорганізації екосистем є сезонні цикли – в літній період рослини переживають період активного розвитку, а взимку перебувають у стані спокою.

**Нерівноважна** тому що використовує зовнішні джерела енергії. В даний час основним джерелом енергії для біосфери є радіація Сонця. Організми (рослини, водорості) шляхом фотосинтезу перетворюють енергію сонячного випромінювання в хімічну енергію. Далі хімічна енергія розсіюється в процесах життєдіяльності організмів або «консервується» в біогенних осадових породах (торф, вугілля, нафта і т. п.). Потреба нерівноважних відкритих систем в зовнішньому джерелі енергії впливає з основних законів термодинаміки:

- енергія може перетворюватись з однієї форми на іншу, але не може бути створена або знищена;
- при здійсненні роботи енергія не може використовуватись на 100 %, тому що частина її в результат випадкового руху молекул перетворюється на тепло, тоді як робота завжди передбачає спрямоване (впорядковане, а не випадкове) використання енергії.

У системі, яка знаходиться в нерівноважному стані, відбуваються необоротні процеси, які прагнуть повернути систему у стан **термодинамічної рівноваги**, за умови відсутності чинників, що перешкоджають цьому, наприклад, підведення (або відведення) енергії до системи.

**Відкрита система** тому що біосфера може існувати лише за умови постійного обміну речовиною з навколишнім середовищем. Атмосфера, гідросфера і літосфера є джерелом речовин, необхідних флорі, фауні і мікроорганізмам, а також резервуаром, в який повертаються продукти діяльності і залишки біоти. Організми існують завдяки участі в малому колообігу речовин – отримують з навколишнього середовища необхідні для життя речовини, які повертають після використання назад, в середовище мешкання.

Будь-яка термодинамічна система, відчуваючи зовнішній вплив, реагує відповідно до принципу Ле-Шательє-Брауна:

**зовнішній вплив, що виводить систему з термодинамічної рівноваги, викликає в ній процеси, які прагнуть послабити результати цього впливу.**

З цього принципу випливає важливий наслідок:

**якщо система не може компенсувати вплив зовнішнього впливу, то вона, або руйнується, або переходить в новий стійкий стан.**

У біосфері принцип Ле-Шательє-Брауна проявляється в **еволюції організмів** при зміні фізико-хімічних умов в її сферах. На нашій планеті неодноразово відбувалися різкі зміни домінуючих форм життя в результаті зміни зовнішніх факторів, що змінюють місце існування. Загальна тенденція зміни геохімічної ситуації в біосфері відповідала переходу від відновлювальних умов до окиснювальних (рис. 1.4).

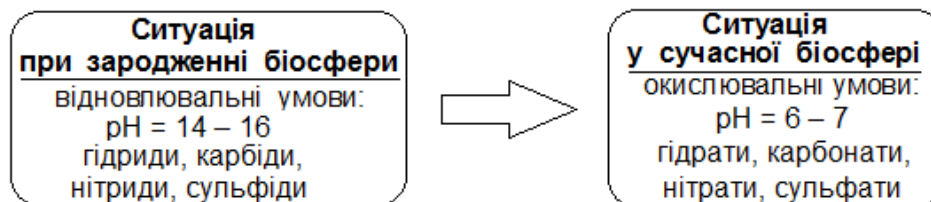


Рис. 1.4 – Зміна геохімічної ситуації за час існування біосфери

Виділяють кілька геологічних періодів (епох), кожному з яких відповідала певна геохімічна ситуація і домінуючі форми життя.

**Епоха безжиттєвої Землі** – тут водень перебував переважно в гідридній формі, наприклад, у складі сильного відновника моносілана ( $\text{SiH}_4$ ), який вступав в реакції з кислими газами в результаті чого утворювалися і накопичувалися в атмосфері сполуки, необхідні для виникнення життя на планеті, такі як:

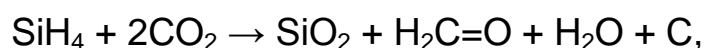
- вода і вільний азот



- аміно-радикали – компоненти для синтезу білків



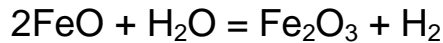
- вуглеводи та інші органічні сполуки



тут  $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$  – умовна формула вуглеводів.

**Епоха зародження життя** – в цей час утворювалися стійкі органічні молекули, здатні до синтезу та відтворення, відбувалось накопичення амінокислот, формальдегіду, води та ін.

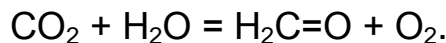
**Епоха початку життя** – з'явилися найпростіші організми з нагромадженої раніше органічної речовини, поступово збільшувалася різноманітність організмів, з'явилися бактерії здатні синтезувати органічну речовину з мінеральних сполук. Такі організми були спроможні брати участь, наприклад, в осадженні Fe і Si з морської води і формуванні залізистих кварцитів. Первісні залізобактерії могли переводити  $Fe^{2+}$  в  $Fe^{3+}$ , виділяти молекулярний водень:



і синтезувати вуглеводи:



Потім з'являються бактерії, здатні з вуглекислого газу і води синтезувати органічні речовини і утворювати вільний кисень:



При цьому, в умовах відновної ситуації, атмосфера і гідросфера збагачувалися киснем.

**Епоха розвитку життя.** Поступово відбувалася зміна геохімічної ситуації – вона стала окисною і з'явилися ядерні організми, в основі життєвого циклу яких було дихання киснем. Такі організми відрізняються інтенсивним обміном речовин, що зумовило появу багатоклітинних форм життя. У цей період витрата кисню на окиснення гірських порід і газів зменшилася тому що істотно зменшилися процеси вулканізму і концентрація  $O_2$  в атмосфері швидко зросла. Оскільки кисень небезпечний для простіших, то вони були витиснуті в екологічні ніші з екстремальними умовами.

**Епоха сучасного життя.** Накопичення кисню призвело до утворення в атмосфері «озонового шару», який екранує поверхню Землі від УФВ, згубного для багатьох організмів. Життя вийшло на сушу, з'явилися рослини.

### 1.6.3 ЗАКОН ВНУТРІШНЬОЇ ДИНАМІЧНОЇ РІВНОВАГИ У БІОСФЕРІ

У будь-якій відкритій системі (в тому числі в екосистемах, а отже і біосфері) що містить взаємодіючі між собою речовини, за умови сталого збереження параметрів її стану, рано чи пізно настає **хімічна рівновага**, яка характеризується постійною (рівноважною) концентрацією речовин і динамічністю зворотних реакцій, що відбуваються в ній не припиняючись і йдуть з однаковою швидкістю.

**Динамічна рівновага** в біосфері – це стан рівноваги екологічних систем, які перебувають під впливом зовнішніх (в тому числі техногенних і антропогенних чинників) і внутрішніх сил, при якому їх основні характеристики залишаються в межах допустимих значень,

що забезпечують нормальний розвиток живих організмів.

У 70-х рр. минулого сторіччя еколог професор Н. Ф. Реймерс сформулював закон **внутрішньої динамічної рівноваги**:

**«Речовина, енергія, інформація і динамічні якості окремих природних систем та їх ієрархії взаємопов'язані настільки, що будь-яка зміна одного з цих показників викликає супутні функціонально-структурні кількісні і якісні зміни, які зберігають загальну суму матеріально-енергетичних, інформаційних і динамічних якостей систем, де ці зміни відбуваються, або в їх ієрархії».**

Закон Реймерса розкриває механізм екологічного балансу. При зовнішньому впливі на навколишнє середовище в біосфері може порушитись динамічна рівновага. Щоб цього не сталося, екосистеми змушені своєчасно реагувати на зміни потоків речовини і енергії. При цьому сума динамічних якостей інформації, речовини і енергії в системах залишається незмінною, хоча самі елементи кількісно змінюються. Таку закономірність можна представити у вигляді рівняння:

$$a + b + c + d = f,$$

де  $a, b, c$  і  $d$  – елементи системи, які можуть змінюватися, а  $f = \text{const}$ .

Однак рівняння справедливо до тих пір, поки процеси в природі відбуваються самі собою – природним чином.

Важливі для практики наслідки із закону внутрішньої динамічної рівноваги автор виклав у своєму словнику-довіднику (Реймерс Н. Ф. Природокористування. 1990 р.):

1. Будь-яка зміна середовища (речовин, енергії, інформації, динамічних якостей екосистем) призводить до розвитку природних **ланцюгових реакцій**, спрямованих на нейтралізацію цієї зміни або утворення нових природних систем, формування яких при значних змінах середовища може прийняти незворотній характер;

Під ланцюговою реакцією в природі розуміється ряд природних явищ, кожне з яких тягне за собою зміну інших, пов'язаних з ним явищ. Наприклад, при сильному забрудненні озеро втрачає здатність до самоочищення, розмножуються анаероби і озеро перетворюється на болото, тобто формується нова природна система. У науковій літературі з екології можна зустріти таке формулювання закону Реймерса:

**«Будь-які зміни одного або декількох компонентів середовища неминуче призводять до розвитку**

**природних ланцюгових реакцій, що йдуть в сторону формування нових природних систем».**

Відомий також закон **внутрішньої динамічної рівноваги екосистеми**, який формулюють так:

**«Якщо змінюється водність або хімізм середовища, то обов'язково змінюються всі інші екологічні компоненти системи, її динамічні якості, або в цілій екосистемі, або в їх пов'язаних ланцюгах».**

**2.** Взаємодії в природних системах кількісно не є лінійними;

Іншими словами, в результаті нелінійності, неповної пропорційності взаємин екологічних компонентів і виникнення ланцюгових природних реакцій, ефект, очікуваний при перетворенні природи, може не виникнути або виявитись набагато сильніше, ніж очікувалось. Наприклад, малі відхилення в газовому складі атмосфери, в зв'язку з її забрудненням оксидами сірки та азоту, призводять до виникнення кислотних опадів, які, в свою чергу, викликають деградацію і загибель лісів, озер. Або ще, абсолютно незначна зміна концентрації вуглекислого газу в атмосфері призводить до посилення парникового ефекту і ін.

**3.** Зроблені в великих екосистемах зміни відносно незворотні;

Проходячи по ієрархії знизу вгору – від місця локального впливу і охоплюючи біосферу в цілому, вони змінюють її глобальні процеси і, тим самим, переводять їх на новий еволюційний рівень. Зміни хімічного складу атмосфери, її температури, вологості, освітленості і т.п. неминуче призводять до виникнення нових, більш пристосованих до нових умов екологічних систем, тобто спрямовують еволюцію біосфери. При цьому екологічна система не може знову повернутися до колишнього стану (навіть при встановленні похідних умов середовища), як і будь-який організм (вид або популяція) не в змозі повторити повністю своїх предків або повернутися від старості до народження.

**4.** Будь-яке локальне перетворення природи викликає в біосфері відповідні реакції, які призводять до відносної незмінності еколого-економічного потенціалу, збільшення якого можливе лише шляхом значного зростання енергетичних вкладень – «правило Тришкіного каптану».

Зрушуючи динамічну рівновагу, шляхом вкладення значної енергії для створення стану середовища, сприятливого для життя і діяльності людини, люди порушують співвідношення енергетичних компонентів. Якщо ці зрушення гаснуть в ієрархії природних систем і не викликають термодинамічного розладу, то становище сприятливе або терпиме. Проте зайве вкладення енергії і матеріально-

енергетичний розлад часто ведуть до зниження природно-ресурсного потенціалу аж до перетворення території в пустелю. Іноді виникають ситуації, коли «чим більше пустель ми перетворюємо на сади, тим більше садів ми перетворюємо на пустелі». При цьому, в силу нелінійності процесів, опустелювання за темпами може значно випереджати створення «квітучих садів».

#### 1.6.4 ВЕРНАДСЬКОГО ЗАКОН БІОГЕННОЇ МІГРАЦІЇ ЕЛЕМЕНТІВ

Нежива (косна) речовина в геологічний час практично залишається незмінною, інертною, нерухомою і закономірно змінює свій атомний склад лише за рахунок радіоактивних процесів. Жива речовина в ході еволюційних процесів докорінно змінює свої форми, породжує нові види організмів і безліч нових хімічних сполук. Це вказує на те, що еволюція видів у ході геологічного часу, яка призводить до створення форм життя стійких в біосфері, йде лише за рахунок біогенної **міграції атомів** біосфери.

Таким чином, основою динамічної рівноваги і стійкості біосфери є колообіг речовин і перетворення енергії. До появи життя на Землі колообіг речовин здійснювався тільки за рахунок абіотичних факторів – температури, тиску, освітленості та ін. З появою життя на Землі до них додалися біотичні фактори – форми впливу організмів один на одного, як всередині виду, так і між різними видами.

**Біологічний колообіг** – циклічне переміщення біогенних елементів в біосфері, в якому беруть участь живі організми і абіотичне середовище. Елементи – С, Н, О, N, S, P і ін., що поглинаються організмами з довкілля, входять до складу їх тіл (білків, нуклеїнових кислот, ліпідів, вуглеводів) і, нарешті, в результаті мінералізації загиблих організмів, повертаються в навколишнє середовище, після чого можуть використовуватись повторно – у новому циклі колообігу.

В. І. Вернадський встановив **закон біогенної міграції атомів**:

**«Міграція хімічних елементів в біосфері здійснюється або за безпосередньої участі живої речовини (біогенна міграція) або протікає в середовищі, геохімічні особливості якої (O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> і т.д.) зумовлені живою речовиною, як тією що населяє біосферу в даний час, так і тої, що населяла Землю в попередні періоди еволюції».**

Відповідно до закону В. І. Вернадського, розуміння загальних хімічних процесів, які протікали і протікають в біосфері, неможливо без урахування спільної дії абіотичних і біотичних факторів. Оскільки людина впливає на біосферу і її живі організми, то вона, тим самим, змінює умови біогенної міграції атомів, створюючи передумови для



хімічних змін, які при глобальному розмаху можуть стати некерованими. За допомогою закону біогенної міграції елементів можна свідомо і активно запобігати розвитку негативних явищ у навколишньому середовищі; керувати біогеохімічними процесами в біосфері, використовуючи «м'які» екологічні методи.

#### 1.6.5 РОЛЬ І ЗНАЧЕННЯ ЖИВОЇ РЕЧОВИНИ

В межах біосфери жива речовина розподіляється нерівномірно. Життя, головним чином, зосереджено на границях стикання геосфер. Так, наприклад, біомаса організмів, які мешкають на суші, на 99,2 % складається з рослин і тільки 0,8 % – гриби, тварини і мікроорганізми. У Світовому океані навпроти, біомасу рослин становлять 6,3 %, а тварин і мікроорганізмів – 93,7 %. Маса живої речовини складає близько 0,01 – 0,02 % від косної речовини. Проте, діяльність живих організмів є основною, яка забезпечує колообіг речовини в природі.

Жива речовина прагне заповнити собою весь навколишній простір. Ця характерна властивість організмів, яку радянський еколог Н. Реймерс образно називав «тиском життя», пов'язана як з інтенсивним розмноженням, так і здатністю організмів збільшувати поверхню свого тіла (наприклад, площа листя рослин на 1 га може становити більше 8-10 га). Вчені стверджують, що деякі форми організмів, при сприятливих для розмноження умовах, могли б заповнити всю земну кулю за кілька днів або навіть годин. Вважають, що щорічна продукція живої речовини в біосфері становить близько 232 млрд т сухої органічної речовини, яка постійно трансформується, поставляючи речовини і енергію, необхідні живим організмам.

Жива речовина в біосфері виконує різноманітні біохімічні функції (табл. 1.10). Як приклади виконання функцій живою речовиною можна навести такі – перетворення газового складу; утворення осадкових порід; ослаблення «парникового ефекту»; процеси самоочищення і ін.

З характерних особливостей і специфічних властивостей живої речовини можна виділити наступні:

- 1) жива речовина біосфери характеризується великим запасом енергії;
- 2) швидкість протікання хімічних реакцій за участю живої речовини йдуть в тисячі, а іноді в мільйони разів швидше, ніж між частинками косної речовини;
- 3) жива речовина за хімічним складом різноманітніша, ніж косна речовина і, крім того, вона здатна адаптуватися до умов існування;

Таблиця 1.10 – Деякі біохімічні функції живої речовини

Функції	Коротка характеристика процесів
Газова	Виділення і поглинання O <sub>2</sub> і CO <sub>2</sub>
Енергетична	Поглинання сонячної енергії при фотосинтезі, передача хімічної енергії, при розкладанні енергонасичених речовин, і живої речовини по харчовому ланцюгу
Концентраційна	Вибіркове акумулювання певних видів речовини, які використовуються для побудови тіла організму і видаляються з нього при метаболізмі
Середовище-утворююча	Перетворення фізико-хімічних параметрів середовища – перенесення речовини в вертикальному і горизонтальному напрямку проти сили тяжіння, течії води, вітру і т. п.
Деструктивна	Мінералізація біоорганічної речовини і косної речовини; залучення речовин, що утворилися в біологічному колообігу

Сьогодні відомо понад 2 млн органічних сполук, які входять до складу живої речовини, в той час, як кількість мінеральних речовин складає близько 2 тис., тобто на три порядки менша.

4) компоненти живої речовини – білки, ферменти і ін. – стійкі тільки в живих організмах і швидко розкладаються (мінералізуються) після їх смерті.

#### 1.6.6 КОЛООБІГ РЕЧОВИНИ В БІОСФЕРІ

Основою самопідтримки життя на Землі є колообіг речовин – багатократна участь їх в процесах, які протікають в геосферах, перш за все в тих їх прошарках, які входять до складу біосфери. Колообіг речовин здійснюється при безперервному надходженні (потоці) зовнішньої енергії Сонця і внутрішньої енергії Землі.

Залежно від рушійної сили всередині колообігу речовин можна виділити геологічний, біологічний і антропогенний колообіг.

**Геологічний колообіг** речовин (великий колообіг) в природі – це колообіг, рушійною силою якого є екзогенні та ендегенні геологічні процеси:

- **ендогенні процеси** відбуваються під впливом внутрішньої енергії Землі, яка виділяється в результаті радіоактивного розпаду, кристалізації гірських порід, а також тектонічних рухів, землетрусів, вивержень вулканів.
- **екзогенні процеси** протікають під впливом зовнішньої енергії Сонця, вивітрювання гірських порід і мінералів, видалення продуктів руйнування з одних ділянок земної кори і перенесення

їх на нові ділянки, відкладення і накопичення продуктів руйнування з утворенням осадових порід. До них відносять також: геологічну діяльність атмосфери, гідросфери (річок, тимчасових водотоків, підземних вод, морів і океанів, озер і боліт, льоду), а також живих організмів і людини.

**Біологічний колообіг речовин** (біогеохімічний або малий колообіг) в біосфері – це колообіг, який здійснюється за участю живих організмів.

Відмінною рисою малого колообігу речовин є те, що він відбувається в межах біосфери. Основним джерелом енергії малого колообігу є сонячна радіація і хлорофіл зелених рослин. Життя на Землі не могло б існувати без міграції елементів: рослинність без тварин і бактерій незабаром вичерпала б запаси вуглекислого газу і мінеральних речовин, а тварини без рослин позбулися б джерела енергії і кисню. Тут органічні з неорганічних речовин синтезують автотрофи, а останні вживають гетеротрофи.

До біогенного колообігу можна віднести і переміщення самої живої речовини. Сюди відносяться сезонні перельоти птахів, переміщення тварин в пошуках корму, масові міграції тварин. Природно, що всі ці різноманітні форми руху живого викликають і транспортування абіогенної речовини.

Органічні речовини мікроорганізмів після їх загибелі мінералізуються – перетворюються (за участю гетеротрофів) на неорганічні речовини, які знову можуть бути використані для синтезу автотрофами органічної речовини.

Речовину, яка бере участь в біогеохімічному колообігу поділяють на два фонди:

- 1) **обмінний фонд** – речовина, пов'язана прямим обміном між живими організмами і навколишнім середовищем;
- 2) **резервний фонд** – це речовина, не пов'язана з живими організмами.

Залежно від місця розташування речовини резервного фонду біогеохімічні колообіги можна поділити на два типи:

- колообіг **газового типу** з резервним фондом речовин в атмосфері і гідросфері (колообіг вуглецю, кисню, азоту);
- колообіг **осадового типу** з резервним фондом в земній корі (колообіг фосфору, кальцію, заліза та ін.).

Колообіг газового типу більш досконалий, ніж осадового типу, тому що витягти потрібні живим організмам речовини із земної кори набагато складніше, ніж з атмосфери.

Інтенсивність малого колообігу в першу чергу визначається температурою навколишнього середовища і кількістю води. Так,

наприклад, біологічний колообіг інтенсивніше протікає у вологих тропічних лісах, ніж в тундрі.

**Антропогенний колообіг** (обмін) речовин – це колообіг, який здійснюється за участю людини. У ньому можна виділити дві складові:

- **біологічну**, пов'язану з функціонуванням людини як живого організму,
- **технічну**, пов'язану з господарською діяльністю людей (це так званий техногенний колообіг).

Якщо геологічний і біологічний колообіги в значній мірі замкнуті, то антропогенний колообіг відкритий. Тому часто говорять не про антропогенний колообіг, а про **антропогенний обмін** речовин. Ця особливість антропогенного колообігу речовини призводить до виснаження природних ресурсів і забруднення природного середовища, тому є основною причиною всіх **екологічних проблем** людства.

В даний час з'явилася можливість обчислити швидкість міграції (колообігу) речовини. Так, за даними Л. М. Тюрюканова, в пшениці, наприклад, повна зміна атомів відбувається для фосфору за 15 діб, а для кальцію – в 10 разів швидше.

За підрахунками біолога П. Б. Гофмана-Кадошнікова, протягом життя людини крізь його тіло проходить 75 т води, 17 т вуглецю, 2,5 т білків, 1,3 т жирів. Інтенсивність колообігу речовин визначається в першу чергу температурою навколишнього середовища і кількістю води. Фахівці вважають, що за час існування біосфери вільний кисень атмосфери оновлювався не менше мільйона разів, а води Світового океану пройшли через біогенний цикл не менше 300 разів.

Лімітують колообіг речовини процеси міграції та циркуляції. Так, наприклад, підземні води оновлюються за 5 тис. років, вода океану – за 3 тис. років, атмосферна вода оновлюється за 10 діб.

Таким чином, великий і малий колообіг речовин за своєю суттю є періодичні взаємопов'язані фізико-хімічні та біологічні процеси, в яких беруть участь живі організми, поглинаючи із зовнішнього середовища одні речовини і виділяючи інші. Біогеоценози, що складаються з великого числа видів організмів і косних компонентів середовища, здійснюють цикли, за якими пересуваються атоми різних хімічних елементів, здійснюючи міграцію крізь живі організми і косне середовище.

В результаті колообігу речовини відбуваються також процеси самоочищення. Можливість багаторазового використання одних і тих же елементів робить життя на Землі **практично вічним** за умови постійного притоку достатньої кількості енергії.

### 1.6.7 ЖИВА РЕЧОВИНА В ЦИКЛАХ КОЛООБІГУ

Усі без винятку живі організми беруть участь у колообігу речовин в природі. Жива речовина, незважаючи на те, що за своєю масою займає малу частку в порівнянні з будь-якої з оболонок Землі, є найбільш активною формою матерії на нашій планеті.

Вона формується в результаті колообігу речовин, які відчувають каталітичну дію з боку живих організмів. В ході еволюції змінювався клімат Землі, умови вивітрювання порід і все більшу роль став грати мікроклімат, що створювався живою речовиною (спочатку флорою, а потім і фауною), яка виконала величезну геохімічну роботу в біосфері, повністю перетворивши верхні оболонки Землі.

До складу живої речовини входять елементи найбільш поширені в природі – це водень, вуглець, кисень, азот, фосфор, сірка та ін. Органічні речовини побудовані на основі 4-валентного вуглецю, здатного, приєднуючи радикали утворювати замкнуті і розімкнуті ланцюжки вуглеводнів. Хімічний склад живої речовини підтверджує єдність природи – він представлений тими ж елементами, що і нежива природа, але не повторює склад середовища проживання, відрізняючись співвідношенням атомів і іншою будовою молекул.

В процесі життєдіяльності організми використовують найбільш доступні атоми, здатні до утворення стійких хімічних зв'язків з встановленням динамічної рівноваги, як у власних системах, так і в системах косної речовини планети – ґрунтах, природних водах і т. д.

Жива речовина біосфери ділиться на однорідну і різнорідну; за значенням в оновленні життя – на соматичну і репродуктивну; за способом харчування – на автотрофну, гетеротрофну і міксотрофну.

**Однорідна** жива речовина утворена біомасою речовини, яка представлена особинами одного виду або роду, а **різнорідна** навпаки, представлена особинами різних видів, що населяють різні екосистеми: ліси, річки, болота і т. д.

**Соматична** жива речовина – це сукупність всіх клітин організму, крім статевих – **репродуктивних** клітин, які забезпечують відтворення життя в біосфері.

Все розмаїття видів живої речовини біосфери пов'язане між собою через харчування.

**Автотрофи** – первинні продуценти органічної речовини в біосфері.

**Гетеротрофи** – виконують в екосистемі роль **консументів** (споживачів готової органічної речовини) і **редуцентів** (деструкторів органічної речовини), які створюють вторинну біомасу.

**Міксотрофи** – організми, зі змішаним типом харчування.

Усюди де існують організми, здійснюється біогенний потік атомів, який забезпечує функціональну цілісність біосфери. В результаті

колообігу живої речовини відбувається синтез і розпад органічної речовини, при цьому хімічні елементи з живої речовини поперемінно переходять в біогенну речовину (залишки відмерлих організмів і продуктів життєдіяльності). Нерівномірний розподіл і неоднакова трансформація живої речовини призводить до того, що частина її випадає з колообігу і накопичується в екосистемі. Це потужне джерело потенційної енергії (кам'яне вугілля, вапняк, торф, сланці, нафта та ін.).

Отже, найважливішою функцією живої речовини є участь у перерозподілі або перетворенні речовини і енергії між компонентами біосфери, тобто участь в колообігу речовин, за допомогою якої підтримуються стабільні умови для існування живої речовини і в першу чергу людини.

#### 1.6.8 ОСОБЛИВОСТІ ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ У БІОСФЕРІ

За визначенням, Екологічна хімія, вивчає хімічні процеси, які відбуваються в земних оболонках під впливом людської діяльності, які визначають склад, структуру, властивості об'єктів навколишнього середовища, відповідні до біологічної цінності довкілля. У відведений Програмою курсу час ми обговорили основні природні хімічні процеси, що перебігають в геосферах Землі, оболонках біосфери. Тому в цій частині, виключаючи повторення і в той же час дотримуючись логіки викладу матеріалу, акцентуємо нашу увагу тільки на особливостях хімічних процесів в біосфері.

У загальному випадку, хімічні процеси, які протікають в біосфері мають такі характерні особливості:

- 1) в хімічних реакціях беруть участь живі організми;
- 2) реакції можуть проходити, як тільки між неорганічними, або тільки органічними речовинами, так і при спільній участі цих сполук;
- 3) одночасно можуть протікати реакції змішаного типу (окиснювально-відновні, обмінні, і ін.) часто без контакту взаємодіючих речовин (наприклад, окиснювач і відновник в живих організмах може перебувати в різних частинах тіла);
- 4) поточні хімічні процеси в основному є нерівноважними.

До особливостей хімічних процесів, які протікають в **повітряній оболонці біосфери** (атмосфері) можна віднести наступні:

- 1) переважання окиснювально-відновних реакцій за рахунок кисню повітря;
- 2) багато реакцій ініціюються енергією випромінювання Сонця і проходять за механізмами ланцюгових перетворень при участі радикалів:  $^*CH_3$ ,  $^*NO_2$ ,  $O^*$ ,  $\cdot OH^*$ ,  $H^*$ ;

- 3) продукти реакцій, часто токсичні неорганічні і органічні сполуки, можуть переноситися на великі відстані і довгий час зберігатись в атмосфері у вигляді аерозолів.

Процеси у **водній оболонці біосфери** (гідросфері) мають наступні особливості:

- 1) хімічні реакції, які протікають в природних водах, здебільшого йонообмінні і окиснювально-відновні;
- 2) різноманіття хімічних сполук, які беруть участь і утворюються в реакціях, зумовлене присутністю в природній воді практично всіх класів неорганічних і органічних речовин;
- 3) на хід реакцій впливають процеси гідролізу і гідратації молекул та йонів;
- 4) в сорбційних процесах (адсорбції, абсорбції, десорбції) і фотохімічних перетвореннях під впливом УФВ Сонця беруть участь водорості (їх існує понад 30 тис. видів) і бактерії (їх міститься від 1 до 300 млн од. в кожному 1 см<sup>3</sup> природної води).

Особливість хімічних процесів, які протікають у **твердій оболонці біосфери** (літосфері), полягає в тому, що взаємодії між основними її компонентами (мінералами) рідко можуть проходити без участі складових інших оболонок біосфери. Тому на хімію у цій оболонці біосфери величезний вплив мають: різкі коливання температур, вміст CO<sub>2</sub> і O<sub>2</sub> в атмосфері, вода, кислотні опади і т.п.

У земній оболонці біосфери протікають найрізноманітніші реакції – сполучення і розкладання, заміщення та обміну, багато мінералів можуть брати участь в окиснювально-відновних процесах, виконуючи при цьому функцію відновника або окиснювача.

Самий верхній родючий шар літосфери – ґрунт, є середовищем існування живих організмів. Будь-який ґрунт можна розглядати як гетерогенну систему, що складається з трьох фаз:

- твердої (мінеральний «скелет», органічні та біологічні компоненти),
- рідкої (ґрунтовий розчин),
- газоподібної (ґрунтове повітря).

Тому ґрунт, будучи сполучною ланкою між усіма оболонками біосфери і живими організмами, відіграє важливу роль в процесах обміну речовиною (і енергією) між компонентами біосфери. Наприклад, газовий обмін між атмосферою і земною корою, атмосферою і підземними водами і ін. здійснюється через ґрунт. У ґрунті одночасно можуть перебігати хімічні, фізичні та біологічні процеси.

## Частина II. ЕКОЛОГО-ХІМІЧНІ ПРОБЛЕМИ І ШЛЯХИ ЇХ ВИРІШЕННЯ

### 2.1 ЕКОЛОГІЧНА КРИЗА І ЇЇ ОСНОВНІ КОМПОНЕНТИ

Ще в 1809 р. біолог Жан-Батіст Ламарк писав:

«Можна, мабуть, сказати, що призначення людини ніби полягає в тому, щоб знищити свій рід, попередньо зробивши земну кулю непридатною для проживання».

Це висловлювання Ж.-Б. Ламарка підтверджує сучасна статистика яка відзначає, що щорічно в світі:

- втрачається  $3 \cdot 10^{10}$  т родючої землі,
- знищується  $1 \cdot 10^5$  км<sup>2</sup> лісу,
- відбувається засолення  $6 \cdot 10^4$  км<sup>2</sup> орних земель,
- виробляється  $3 \cdot 10^6$  т. токсичних хімічних речовин,
- викидається в атмосферу  $3 \cdot 10^{10}$  т шкідливих речовин.

Побутує думка, що ми живемо в епоху трьох «Е»: економіка, енергетика, екологія. При цьому екологія як наука і образ мислення привертає все більш пильну увагу людей. Господарська діяльність людства в останнє сторіччя призвела до серйозного забруднення нашої планети різноманітними відходами виробництва. Повітряний басейн, природні води і ґрунт в районах великих промислових центрів часто містять токсичні речовини, концентрації яких значно перевищують ГДК. Оскільки випадки перевищення ГДК досить часті і спостерігається зростання захворюваності, пов'язане із забрудненням природного середовища, в останні десятиліття фахівці, а слідом за ними і населення стали вживати термін «екологічна криза».

**Екологічна криза** (згідно М. М. Мусієнко та ін., 2004 р.), це ситуація, яка виникає в екосистемах через порушення екологічної рівноваги під впливом стихійних природних явищ (повені, посухи т. п.) або антропогенних факторів (забруднення атмосфери, гідросфери, вирубування лісів і т. д.). Сучасна екологічна криза, наприклад, пов'язана з інтенсифікацією виробництв і порушенням рівноваги в екосистемах внаслідок надмірного забруднення промисловими відходами. Слід розрізняти поняття екологічної кризи та **екологічної катастрофи** – остання означає повне руйнування екологічної системи. При екологічній кризі зберігається можливість відновлення порушеного стану.

Оцінка сучасної екологічної ситуації вченими-екологами далеко неоднозначна: одні з них вважають, що тотальна екологічна катастрофа вже настала; на думку інших, світ ще тільки вступає в глобальну екологічну кризу, а треті стверджують, що немає глузду ні в першому, ні в другому припущенні. Найчастіше полеміка в зв'язку з



негативними змінами в навколишньому середовищі розгортається навколо чотирьох **основних компонентів** глобальної екологічної кризи:

- утворення «озонових дір»,
- парниковий ефект і потепління клімату,
- кислотні дощі,
- забруднення суперекотоксикантами.

## 2.2 «ОЗОНОВІ ДІРИ»

Природні процеси утворення і розкладання озону ми розглянули вище (див. 1.3.2), де відзначили, що  $O_3$  розподілений в атмосфері нерівномірно, а локальний вміст його нижчий за 100 DU одиниць (деякі джерела вказують – нижчий за 220 од. Добсона) прийнято називати **«озоною дірою»**.

Перша «озонова діра» була виявлена в 1984 р., коли член Британської антарктичної експедиції Дж. Фармен зафіксував зниження на 40 % концентрації стратосферного озону над станцією Халлі-Бей в Антарктиді. При уточненні даних Фармена з'ясувалося, що такий саме вміст озону над Антарктидою спостерігався вже 10 років (спутники НАСА відзначали зниження активності озону ще в 70-ті рр. ХХ ст.), на що не звернули належної уваги. Характерно, що «озонові діри» з'являються на початку антарктичної весни (в середині жовтня) і зникають через місяць. На висотах 13-24 км озон руйнується повністю, а на інших – його вміст зменшується так, що загальна втрата озону може досягати 97 %, а розмір «дірки» становить кілька млн км<sup>2</sup>.

Другу «озонову діру» знайшли над Арктикою. Вона була меншого розміру, але критичні позначки висоти і час зникнення збігалися з антарктичної «дірою».

В даний час, завдяки вдосконаленій вимірвальній апаратурі, великі і малі локальні «озонові діри» виявляють скрізь.

До зменшення концентрації озону в атмосфері веде сукупність різних факторів і висока хімічна активність молекули озону – він вступає у взаємодію зі сполуками природного і антропогенного походження. Частки руйнування озону в реакціях різних хімічних сімейств (див. 1.3.2) в залежності від атмосферного тиску на різних висотах наведені в табл. 2.1.

З факторів, що призводять до руйнування озону (особливо характерних для широт полярних кіл), можна відзначити:

- відсутність сонячного випромінювання протягом полярної зими,
- стійкі полярні вихори, які перешкоджають проникненню озону в приполярні широти,
- утворення полярних стратосферних хмар, частки яких каталізують реакції розпаду озону.

Таблиця 2.1 – Частка руйнації озону в різних хімічних сімействах в залежності від атмосферного тиску

Тиск, Па	Частка руйнації озону в хімічному сімействі:			
	азотному	кисневому	водневому	галогеновому
131	0,10	0,26	0,41	0,21
378	0,50	0,14	0,11	0,25
893	0,68	0,11	0,08	0,13
2190	0,46	0,12	0,19	0,20
5580	0,12	0,03	0,48	0,14

До речовин, які вносять вклад в утворення «озонових дір», відносять як прості речовини (водень, атоми кисню, хлору, броду), так і складні неорганічні (хлороводень, монооксид азоту (див. 1.3.3)) і органічні сполуки – метан (див. 1.3.4) і **хлорфторвуглеводні (ХФВ)**, активними складовими яких є атоми хлору. Треба відзначити, що фтор не вступає в реакції з розпадом озону, тому що утворює з атмосферною водою стабільні молекули HF.

### 2.2.1 ОЗОН ЯК ПРИРОДНИЙ ФІЛЬТР УФВ

Стратосферний озон (так звана озоносфера) розташований на висотах від 10 до 45 км. Він є свого роду природним фільтром, який перешкоджає проникненню в нижні шари атмосфери жорсткого ультрафіолетового випромінювання.

Спектр УФВ охоплює хвилі довжиною від 100 до 400 нм, який відповідно до стандартів ISO поділяють на діапазони:

- УФВ-А, довгохвильовий (400-315 нм; 3,10-3,94 еВ),
- УФВ-В середньохвильовий (315-280 нм; 3,94-4,43 еВ),
- УФВ-С короткохвильовий (280-100 нм; 4,43-12,4 еВ).

Проходячи крізь атмосферу, всі УФВ-С промені і приблизно 90 % УФВ променів поглинаються озоном, парами води, киснем і вуглекислим газом. На УФВ-А промені, які володіють слабкою енергією, атмосфера впливає в меншій мірі. Тому спектр УФВ, що потрапляє на поверхню Землі, включає в основному слабкі УФВ-А і незначну кількість УФВ-В, які дуже важливі для живих організмів і здоров'я людини.

Концентрація озону в приземних шарах атмосфери (близько  $2 \cdot 10^{-6}$  %) не має шкідливого впливу на людину. Однак озон – активний газ і великі кількості його, які утворюються в атмосфері при фотохімічному перетворенні вихлопних газів автомашин у великих містах з інтенсивним рухом автотранспорту, можуть несприятливо діяти на людину.

Дослідники відзначають, навіть незначне зниження вмісту озону в атмосфері різко збільшує жорсткість УФВ і, як наслідок, в біосфері відбуваються зміни у флорі і фауні, які особливо проявляються в північній півкулі, де завдається шкода рослинам, водоростям, харчовим ланцюгам і екосистемі в цілому.

До речі, атмосферний озон, будучи фільтром УФВ, володіє також здатністю поглинати інфрачервоне випромінювання, затримує близько 20 % ІЧВ Землі, посилюючи тим самим парниковий ефект. На думку фахівців «озонові діри» над Антарктикою впливають на зміну клімату у всій південній півкулі Землі, від Південного полюса до екватора.

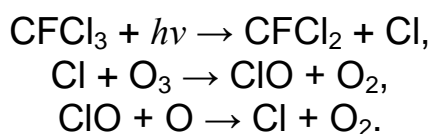
Строгий і постійний контроль за станом озонового прошарку є необхідною умовою охорони навколишнього середовища. У цьому плані велике значення має метод лазерного зондування профілів стратосферного озону, що дозволяє отримати інформацію, яку неможливо одержати традиційним зондуванням озону.

#### 2.2.2 ХЛОРФТОРВУГЛЕВОДНІ (ХФВ) ТА ЇХ ВЗАЄМОДІЯ З ОЗОНОМ АТМОСФЕРИ

Як тлумачиться в Екологічному словнику, хлорфторвуглеводні (ХФВ, фреони, в СРСР – хладон) – це дуже леткі, хімічно інертні в атмосфері приземної поверхні речовини, які широко застосовуються в побуті та виробництві в якості холодоагентів (в холодильниках, кондиціонерах, рефрижераторах), піноутворювачів, розпилювачів всіляких аерозолів і т. ін. Були синтезовані ще в 30-х рр., але стали широко застосовуватися тільки з початку 60-х рр. ХХ ст., після пропозиції американського хіміка Т. Міджлі, використовувати їх в холодильниках замість традиційних в той час токсичних і вибухонебезпечних холодоагентів (аміаку і сірчистого газу).

Серед ХФВ, які складаються виключно з атомів хлору (Cl), фтору (F) і вуглецю (C). Розрізняють **нижчі хлорфторвуглеводні** (табл. 2.2) – низькокиплячі органічні сполуки на основі метану, етану і пропану, а також **вищі ХФВ**, що є високомолекулярними сполуками.

Термін існування ХФВ в атмосфері від 75 до 110 років. Потрапляючи з конвективними потоками в верхні шари стратосфери молекули ХФВ під дією короткохвильового УФВ Сонця втрачають атом хлору, який вступає в ланцюгові реакції руйнування озону:



Ці реакції передбачив американець Ш. Роуланд, який вважав, що ХФВ можуть в атмосфері під дією УФВ розпадатись на хлор і монооксид хлору, а мексиканець М. Моліна і голландець П. Крутцен

розкрили механізм руйнації стратосферного озону скалками молекул ХФВ. У 1995 році цим трьом науковцям була присуджена Нобелівська премія з хімії з формулюванням «За роботу в атмосферній хімії, особливо в частині процесів утворення і руйнування озонового шару».

Таблиця 2.2 – Нижчі хлорфторвуглеводні

Хлорфторвуглеводні (ХФВ)	Хімічна формула	Технічне позначення за ISO № 817-74
Трифторхлорметан	CF <sub>3</sub> Cl	R-13
Дифтордихлорметан	CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	R-12
Фтортрихлорметан	CFCl <sub>3</sub>	R-11
Пентафторхлоретан	CF <sub>3</sub> CF <sub>2</sub> Cl	R-115
1,1,2,2-Тетрафтордихлоретан	CF <sub>2</sub> ClCF <sub>2</sub> Cl	R-114
1,1,1-Трифтортрихлоретан	CF <sub>3</sub> CCl <sub>3</sub>	R-113a
1,1,2-Трифтортрихлоретан	CF <sub>2</sub> ClCFCl <sub>2</sub>	R-113
1,2-Дифтортетрахлоретан	CFCl <sub>2</sub> CFCl <sub>2</sub>	R-112
1,2-Дихлоргексафторпропан	CF <sub>3</sub> CFClCF <sub>2</sub> Cl	R-216

Практично безконтрольне використання нижчих ХФВ призвело до накопичення хлорфторвуглеводнів в атмосфері. За допомогою електронного детектора Лавлока виявлено присутність хлорфторвуглеводнів навіть в верхніх шарах атмосфери.

### 2.2.3 ФОТОХІМІЧНИЙ СМОГ

**Фотохімічний смог** (туман) являє собою багатокомпонентну суміш газів (озон, оксиди азоту та сірки, органічні сполуки – це фотооксиданти, для яких характерні окиснювальні властивості) і аерозольних частинок в атмосфері Землі.

Смог виникає зазвичай в червні-вересні і рідше взимку в результаті фотохімічних реакцій, що протікають в умовах:

- високої концентрації в атмосфері оксидів азоту, вуглеводнів та ін. забруднювальних речовин;
- інтенсивної сонячної радіації;
- низького обміну повітря (затишність) в приземному шарі.

Такі умови сприяють розщепленню в атмосфері молекул діоксиду азоту з утворенням оксиду азоту і атомарного кисню.

Атомарний кисень з молекулярним киснем дають озон. Оксид азоту вступає в реакції з олефінами (наприклад, етилен CH<sub>2</sub> = CH<sub>2</sub>) вихлопних газів, які розщеплюються по подвійному зв'язку і утворюють осколки молекул і надлишок озону. В результаті тривалої дисоціації нові маси діоксиду азоту розщеплюються і дають додаткові кількості озону. Виникає циклічна реакція, підсумком якої є поступове накопичення озону в атмосфері.

Цей процес закінчується в нічний час, однак озон, який накопичився за день, вступає в реакцію з олефінами, в якій утворюються характерні для смогу фотооксиданти – вільні радикали, які мають неспарені електрони і за рахунок цього відрізняються реакційною активністю.

Фотохімічний смог – нерідке явище над Лондоном, Лос-Анджелесом і іншими великими містами Європи і Америки. З власного фізіологічного впливу на організм людини вони вкрай небезпечні для дихальної і кровоносної системи і часто є причиною передчасної смерті міських жителів з ослабленим здоров'ям.

#### 2.2.4 ШЛЯХИ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ «ОЗОНОВИХ ДІР»

Оскільки основною причиною зниження вмісту озону вважалися ХФУ, світове співтовариство спрямувало об'єднані зусилля на зменшення виробництва і викид ХФУ і інших речовин, які руйнують озон в атмосферу.

Першим міжнародним актом, обмежуючим виробництво сполук, які руйнують озоновий шар став підготовлений до підписання 16.09.1987 р. Монреальський Протокол, який вступив в силу з 1.01.1989 р.

Основними положеннями цього документа були:

- 1) виробництво фреонів заморозити на рівні 1986 року і почати скорочення їх виробництва;
- 2) виробництво бромованих галогеналканів (засоби для гасіння пожеж) обмежити на рівні 1986 р.

З тих пір 16 вересня відзначається в світі як Міжнародний день охорони озонового шару Землі.

Україною підписано та ратифіковано Монреальський протокол про речовини, які руйнують озоновий шар в 1988 році, тим самим підтверджуючи свої наміри вжити необхідних заходів для захисту озонового екрану шляхом припинення виробництва та використання озоноруйнівних речовин (ОРР).

У 1989 р. Рада міністрів Європейського співтовариства оголосила, що виробництво фреонів буде повністю припинено до 2000 р. У 1990 р. Монреальський протокол був переглянутий. Країни, що підписали його, взяли на себе такі зобов'язання:

- 1) виробництво фреонів:
  - скоротити до 50 %, починаючи з 1995 р.;
  - скоротити до 15 %, починаючи з 1997 р.;
  - припинити повністю до 2000 р.;
- 2) виробництво тетрахлорметана (розчинник):
  - скоротити до 15 %, починаючи з 1995 р.;
  - припинити повністю до 2000 р.;

3) виробництво 1,1,1-трихлоретан (розчинник):

- скоротити до 70%, починаючи з 1995 р.;
- скоротити до 30%, починаючи з 1997 р.;
- припинити повністю до 2005 р.

Треба відзначити, що Монреальський Протокол, який є першим прикладом колективної світової співпраці у вирішенні глобальних екологічних проблем, успішно виконується по теперішній час. Станом на грудень 2009 р. 196 держав ратифікували первинну версію Монреальського Протоколу.

За попередніми даними, якщо країни, які підписали протокол, будуть його дотримуватися і в майбутньому, то є сподівання, що озоновий шар відновиться до 2050 року.

На закінчення відзначимо, 13.10.2017 р. був запущений Sentinel-5P – це перший супутник, який здійснює для Європейського Союзу екологічний моніторинг нашої атмосфери за програмою «Copernicus». Європейська комісія, яка керує цією програмою, 11.07.2018 р. повідомила: фахівці Європейського космічного агентства після обробки даних, отриманих з космічного супутника Sentinel-5P, прийшли до висновку, що озонової дірки над Антарктидою більше не існує.

## 2.3 ПАРНИКОВИЙ ЕФЕКТ І ПОТЕПЛІННЯ КЛІМАТУ

Явище парникового ефекту – це підвищення температури нижніх шарів атмосфери планети в порівнянні з ефективною температурою, тобто температурою теплового випромінювання Землі, яке спостерігається з космосу.

Першим механізм парникового ефекту описав ще в 1827 р. математик Ж. Фур'є: поверхня Землі, нагріваючись за рахунок сонячного випромінювання, сама стає джерелом довгохвильового інфрачервоного (теплового) випромінювання (ІЧВ). Частина цього випромінювання йде в космос, а частина – відбивається деякими газами атмосфери і нагріває приземні шари повітря. Це явище, подібне збереженню тепла під прозорою плівкою теплиць, отримало назву **парниковий ефект**.

Спостерігаючи за станом льодовиків, Джон Тиндаль в 1863 р. висловив ідею, що виникнення льодовикового періоду мільйони років назад і танення льодів 10 тис. років тому було пов'язане зі змінами парникового ефекту і клімату через зміну вмісту вуглекислого газу в атмосфері.

У 1896 р. С. Арреніус, задавшись простою стаціонарною та рівноважною моделлю системи «Земля – атмосфера», вперше виконав розрахунок зміни температури Землі на різних широтах при різному вмісті CO<sub>2</sub> в атмосфері. Розрахунки показали, що при

зменшенні концентрації CO<sub>2</sub> в два рази середня температура Європи знизиться на 4-5 °С і, навпаки, подвоєння вмісту CO<sub>2</sub> може викликати таке ж підвищення температури.

У 1900 р. шведський вчений К. Ангстрем, вимірюючи поглинання ІЧВ сумішшю, яка містила за об'ємом 0,2-2,5 % парів води і 0,03-0,04 % CO<sub>2</sub>, виявив, що воно проходить в одній і тій же спектральній області. Ангстрем прийшов до висновку, що парниковий ефект при існуючому складі атмосфери є насиченим і, отже, коливання кількості CO<sub>2</sub> не можуть призвести до помітної зміни парникового ефекту.

У 1938 р. англійський дослідник Каллендер, виходячи з власних розрахунків, висловив припущення про можливий вплив антропогенних викидів CO<sub>2</sub> на клімат.

У 50-х рр. минулого сторіччя американський вчений Г. Н. Плассе, який досліджував ІЧВ і його поширення в атмосфері, провів розрахунки, які, по суті, були продовженням робіт Арреніуса і Каллендера, тільки модель була досконаліша, а рівень розрахунків – вищий. Згідно з результатами його розрахунків, подвоєння концентрації CO<sub>2</sub> призведе до підвищення температури земної поверхні на 3,6 °С.

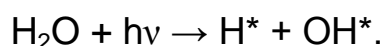
У 70-ті рр. ХХ сторіччя було доведено, що інші гази (наприклад, CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub>) у ще менших кількостях, ніж CO<sub>2</sub>, також дають відчутний парниковий ефект.

В даний час фахівці вважають, що основний вклад в потепління вносять такі парникові гази (див. табл. 1.6):

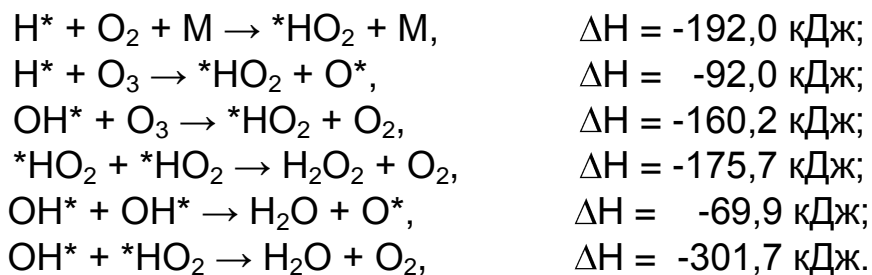
- водяна пара,
- оксиди вуглецю,
- метан,
- озон.

### 2.3.1 ВОДЯНА ПАРА

Вміст водяної пари в атмосфері не залежить від людської активності, а визначається температурою океану (та ін. водойм) і в середньому залишається постійним (0,2-2,5 % за об'ємом). З висотою частка води в атмосфері зменшується, але вона присутня навіть в мезосфері (40-90 км), про що свідчать сріблясті хмари, які спостерігаються в ній. На висоті близько 100 км водяні пари дисоціюють під дією сонячного випромінювання ( $\lambda < 200$  нм) розпадаючись на радикали водню і гідроксилу:



За участю цих радикалів проходять екзотермічні реакції, які регулюють концентрацію водяної пари в атмосфері:



Водяна пара є найактивнішим парниковим газом. Однак при конденсації в хмари роль парів води стає діаметрально протилежною, так як хмари, відбиваючи сонячне випромінювання, перешкоджають нагріванню земної поверхні.

Значущість парів води як природного парникового газу, обумовлена багатючими запасами води на нашій планеті. На кількість водяної пари, що утворюється при горінні палива і викидається в атмосферу від інших технологічних процесів, як правило, не звертають належної уваги. Однак антропогенна діяльність, по усій видимості, повинна робити істотний вплив і на цикл водяної пари в біосфері. Так, за розрахунками естонського вченого А. Піхлака, від спалювання палива, видобутого в 1980 р. утворилося 10,1 км<sup>3</sup> парів води. До 1995 року ця кількість зросла і становила 12,2 км<sup>3</sup>. Причому 33,7 % цього об'єму утворилось при спалюванні нафти і 33,8% – природного газу. За даними статистики в 2015 р. людство витратило 11 тис. км<sup>3</sup> води (табл. 2.3). З цього об'єму випарувалось і потрапило в атмосферу 6,4 тис. км<sup>3</sup>. Це можна порівняти з річним стоком найбільш повноводної ріки світу Амазонки, який становить 6,9 тис. км<sup>3</sup>.

Таблиця 2.3 – Витрати води світовою спільнотою в 2015 р. і об'єм утвореної водяної пари що надійшла в атмосферу

Витрати води:	Об'єм, км <sup>3</sup>	Надійшло водяної пари в атмосферу, км <sup>3</sup>
на побутові потреби	900	180
на промислові цілі	4100	815
для іригації	6000	5400
Всього:	11000	6395

Слід зазначити, що Міжнародна група експертів зі зміни клімату (МГЕЗК) включає водяну пару в основні парникові гази, але вважає – оскільки її концентрація в атмосфері не підвищується в процесі глобального потепління, яке спостерігається сьогодні, то за потепління клімату вона відповідальності не несе.

Враховуючи, що ефективність водяної пари як парникового газу в три з гаком рази вища, ніж парниковий ефект створюваний CO<sub>2</sub>, можна прийти до висновку, що вплив антропогенної діяльності на колообіг водяної пари і його внесок у парниковий ефект може

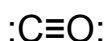


виявитись цілком порівнянними з внеском  $\text{CO}_2$ . Однак, беручи до уваги вплив водяної пари на формування хмарності, цей внесок може виявитися як прямим доповненням, так і зворотним вкладу вуглекислого газу.

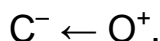
### 2.3.2 ОКСИДИ ВУГЛЕЦЮ

Найбільш відомі два оксиди вуглецю: оксид вуглецю(II) і оксид вуглецю(IV).

**Оксид вуглецю(II)** – ( $\text{CO}$  – чадний газ, окис вуглецю, монооксид вуглецю) – безбарвний газ без смаку і запаху, хоча насправді багато хто відзначає «запах чадного газу», що нагадує собою запах органічних домішок. Молекула  $\text{CO}$  має потрійний зв'язок, як і молекула азоту  $\text{N}_2$ . Так як ці молекули подібні за будовою (двоатомні, мають близьку молярну масу), то і властивості їх також схожі – низькі температури плавлення і кипіння, близькі значення стандартних ентропій і т.п. В рамках методу валентних зв'язків будову молекули  $\text{CO}$  можна описати формулою:



Молекула слабо поляризована. Останніми дослідженнями встановлено, що негативний заряд в молекулі  $\text{CO}$  зосереджений на атомі вуглецю:



Раніше припускали протилежний напрямок дипольного моменту.

Оксид вуглецю(II) незначно розчиняється у воді (2-3 мг на  $100 \text{ см}^3$ ), але не реагує з нею. При звичайних температурах  $\text{CO}$  малоактивний. Основними типами хімічних реакцій, в яких бере участь оксид вуглецю(II), є реакції приєднання і окиснювально-відновні реакції, в яких він проявляє відновні властивості, окиснюючись до  $\text{CO}_2$ . Хімічна активність  $\text{CO}$  значно підвищується при нагріванні і в розчинах.

Чадний газ дуже токсичний. За класифікацією ООН оксид вуглецю(II) відноситься до 2, 3 класу небезпеки, вторинна небезпека за класифікацією ООН – 2, 1. Токсична дія оксиду вуглецю(II) пов'язана з блокуванням клітинного дихання в результаті порушення процесу транспортування кисню потоком крові. Концентрація в повітрі більша за 0,1 % призводить до смерті протягом однієї години.

Санітарними нормами України передбачені жорсткі гранично допустимі концентрації  $\text{CO}$ :

- в робочій зоні –  $20 \text{ мг/м}^3$ ;
- в атмосфері (максимальна разова) –  $3 \text{ мг/м}^3$ ;
- середньодобова –  $1 \text{ мг/м}^3$ .

Цікаво зазначити, що за кордоном прийняті менш жорсткі норми, наприклад, в США:

- TLV (гранична допустима концентрація) – 25 ppm; 29 мг/м<sup>3</sup>;
- MAC (максимальна допустима концентрація) – 30 ppm; 33 мг/м<sup>3</sup>.

Утворюється СО при горінні вуглецю або сполук на його основі (наприклад, нафтопродуктів, природного газу, деревини тощо) в умовах нестачі кисню:

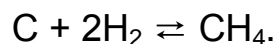
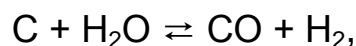
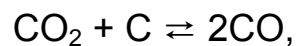
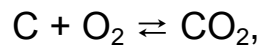


або при відновленні діоксиду вуглецю розпеченим вугіллем:



Утворюється СО, наприклад, при пічній топці, коли занадто рано закривають пічну заслінку (поки остаточно не прогоріло вугілля).

Якщо допустити, що тверде паливо складається тільки з вуглецю, будуть справедливі такі рівняння:



Рівноважний склад газової фази по цим реакціям, які мають назву реакції газифікації вуглецю, залежить від температури і тиску. З підвищенням температури рівновага зміщується вправо, а швидкість її протікання зростає і при ~1000 °С стає настільки високою, що практично весь що утворився в результаті відновних реакцій СО<sub>2</sub> повністю розкладається вуглецем з утворенням СО (реакція Будуар). Підвищення тиску робить зворотний вплив: рівноважний склад газової фази зміщується в бік збільшення СО<sub>2</sub>.

В даний час основний внесок у забруднення атмосферного повітря СО чинять такі галузі (див. табл.):

- автотранспорт;
- теплоенергетика (промислові та міські котельні, т. п.);
- виробництво будматеріалів;
- чорна металургія, нафтовидобуток та переробка;
- підприємства кольорової металургії;
- теплові та атомні електростанції.

<b>Джерело забруднення CO</b>	<b>Вклад в забруднення CO, %</b>
Двигуни внутрішнього згорання	91,5
Різні топки і пр.	4,2
Промисловість	2,8
Електростанції	1,5
<b>Загалом:</b>	<b>100</b>

Як видно з таблиці, найбільший внесок у викиди CO в атмосферу від автотранспорту. Оксид вуглецю утворюється при згорянні палива в двигунах внутрішнього згорання при недостатніх температурах або поганому налаштуванні системи подачі повітря (подається недостатня кількість кисню для окиснення CO в CO<sub>2</sub>). У світі налічується кілька сотень мільйонів автомобілів, які спалюють величезну кількість нафтопродуктів, істотно забруднюючи атмосферне повітря, перш за все, у великих містах.

В природних умовах, на поверхні Землі, CO утворюється при неповному анаеробному розкладанні органічних сполук і при згорянні біомаси, в основному в ході лісових та степових пожеж. Оксид вуглецю(II) утворюється в ґрунті як біологічним шляхом (виділення живими організмами), так і небіологічним. Загальний баланс продукування небіологічного CO і його окиснення мікроорганізмами залежить від конкретних екологічних умов, в першу чергу від вологості і значення рН. Наприклад, з аридних ґрунтів оксид вуглецю (II) виділяється безпосередньо в атмосферу, створюючи локальні максимуми концентрації цього газу.

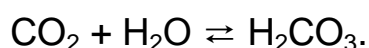
Очищення викидів газів в атмосферу від CO проводять трьома способами: сорбцією рідкими і твердими поглиначами (наприклад, мідноаміачними солями); спалюванням при температурах вищих від температури самозаймання (близько 800 °C і концентрації CO в викидах більшій ніж 12 %); каталітичним окисненням при не дуже високих температурах. Каталітичне окиснення CO в CO<sub>2</sub> є ефективним методом обмеження CO в агломераційних газах. Однак наявність в них пилу і сірчистих сполук вкрай обмежує вибір каталізатора; можна застосовувати каталізатори тільки платинової групи, наприклад паладієві. При фільтрації газів крізь 150 мм шар паладієвого каталізатора при температурі 300-350 °C забезпечується повне окиснення CO в CO<sub>2</sub>.

Оксид вуглецю(II) в атмосфері знаходиться в швидкому колообігу: середній час його перебування складає близько 35 діб. Основний стік CO з атмосфери забезпечує процес окиснення його гідроксидом до CO<sub>2</sub>.

**Оксид вуглецю(IV)** (CO<sub>2</sub> – вуглекислий газ, вуглекислота, діоксид вуглецю, вугільний ангідрид) – безбарвний газ, не має запаху, при великих концентраціях має характерний кислуватий запах

газованої води. Важчий за повітря приблизно в 1,5 рази. Молекула вуглекислого газу лінійна. При температурі  $-78,3\text{ }^{\circ}\text{C}$  кристалізується – «сухий лід», який при атмосферному тиску випаровується без переходу в рідкий стан, температура сублімації  $-78^{\circ}\text{C}$ . Рідкий  $\text{CO}_2$  одержують при  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  і тиску понад 60 атм.

За хімічними властивостями  $\text{CO}_2$  відноситься до кислотних оксидів. При розчиненні в воді ( $\sim 0,74$  об'ємів  $\text{CO}_2$  в одному об'ємі води при  $15\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) утворює рівноважну суміш розчину діоксиду вуглецю та вугільної кислоти, причому рівновага сильно зрушена в бік розкладання кислоти:



Реагує з лугами з утворенням карбонатів і гідрокарбонатів.

Вуглекислий газ нетоксичний, але не підтримує дихання.

Велика концентрація в повітрі (1,5-3,0 %) викликає розлад дихання, головний біль, запаморочення, нудоту. При концентрації вищій за 60 % втрачається працездатність, з'являється сонливість, ослаблення дихання та серцевої діяльності, виникає небезпека для життя.

Згідно із затвердженими в 2006 р. нормативам ГДК діоксиду вуглецю для повітря робочої зони виробничих приміщень становить:

- максимальна разова –  $27000\text{ мг/м}^3$ ,
- середньозмінна –  $9000\text{ мг/м}^3$ .

Для приміщень житлових і громадських будівель норматив відсутня.

Європейський стандарт 2004 р. пропонує розділяти повітря в приміщеннях з перебуванням людей на чотири категорії якості (IDA), котрі передбачається визначати як перевищення рівня  $\text{CO}_2$  в повітрі приміщень над зовнішнім повітрям (див. табл. 2.4).

Таблиця 2.4 – Категорії якості (IDA) повітря в приміщеннях за Європейським стандартом

Категорія приміщення	Перевищення рівня $\text{CO}_2$ в приміщенні над його вмістом в зовнішньому повітрі, ppm	
	Типовий діапазон	Задається значення
IDA 1	< 400	350
IDA 2	400 – 600	500
IDA 3	600 – 1000	800
IDA 4	$\geq 1000$	1200

До природних джерел надходження  $\text{CO}_2$  в атмосферу відносяться вулканічні виверження, згорання органічних речовин в повітрі і дихання тварин (аеробні організми). Так, доросла людина виділяє приблизно 1 кг  $\text{CO}_2$  на добу.

Також вуглекислий газ виділяється деякими мікроорганізмами в результаті клітинного дихання, процесів бродіння і перегнивання органічних залишків. Деякі види бактерій крім діоксиду вуглецю утворюють метан. Багато  $\text{CH}_4$  виділяє лісовий ґрунт, міські звалища (коли створюються анаеробні умови, наприклад, при перезволоженні), рисові поля і велика рогата худоба та ін.

Антропогенним джерелами емісії  $\text{CO}_2$  в атмосферу є: вихлопні гази автотранспорту, спалювання енергоносіїв для отримання тепла, виробництва електроенергії та цементу, а також при утилізації газів, шляхом їх спалювання в факелах.

У малому колообігу вуглецю особливо важлива роль діоксиду вуглецю (рис. 2.1), хоча концентрація його в сухому повітрі становить лише 0,02 – 0,04 % від об'єму земної атмосфери.

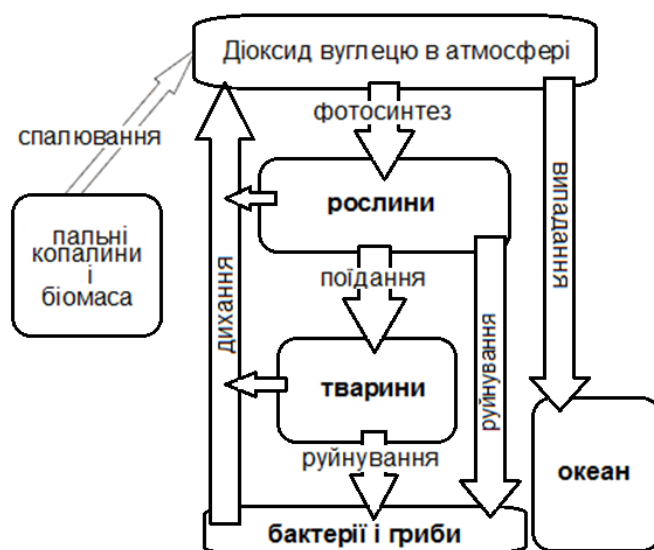


Рис. 2.1 – Колообіг вуглецю в біосфері

У біологічному колообігу приблизно 1/3 «живого» вуглецю (близько 200 млрд т) щорічно засвоюється організмами в процесі фотосинтезу і повертається назад в атмосферу, причому внесок океану і суші в цей процес приблизно однаковий. До 50 % (є дані – до 90 %) вуглецю в формі  $\text{CO}_2$  повертають в атмосферу бактерії і гриби ґрунту. У геохімічному, тобто великому колообігу косного вуглецю, йде обмін атмосферного вуглецю і того, який міститься в гірських породах. Кінетика цього процесу досі не вивчена.

В даний час в колообігу діоксиду вуглецю простежується характерна особливість – **послаблені процеси виведення  $\text{CO}_2$  з атмосфери**, що, на думку фахівців, посилює явище парникового ефекту. Будучи парниковим газом, діоксид вуглецю в повітрі впливає на теплообмін планети з навколишнім простором, ефективно блокуючи ІЧВ, і таким чином бере участь у формуванні клімату планети.

### 2.3.3 ГІПОТЕЗИ СУЧАСНОГО ПОТЕПЛІННЯ КЛІМАТУ

Існує два основних припущення, які висувуються для пояснення сучасного потепління клімату:

- 1) потепління зумовлене антропогенним викидами  $\text{CO}_2$ ;
- 2) потепління клімату викликане природними причинами.

Відповідно до гіпотези **антропогенного природи потепління** найбільший внесок (близько 60 %) в потепління клімату вносить діоксид вуглецю тому що на тлі підвищення вмісту цього парникового газу ( $\sim 2,20 \pm 0,01$  ppm у рік) спостерігається стійке зростання температури приземних шарів атмосфери. Середня температура атмосфери планети в ХХ ст. підвищилася на  $0,8$  °С (в Європі – на  $1$  °С). За розрахунками фахівців, протягом ХХІ ст. в залежності від величина емісії  $\text{CO}_2$  це підвищення може скласти 2-7 %.

Крім вуглекислого газу істотний внесок у потепління клімату вносять зростаючий в даний час вміст в атмосфері метану, хоча він швидко руйнується в атмосфері і тому менш небезпечний, ніж  $\text{CO}_2$ .

Прихильники гіпотези **природного потепління клімату** стверджують, що кліматичні зміни зумовлені виключно сонячною активністю і ніяк не пов'язані з внеском техногенного вуглецю, що не перевищує 1 % від фонового вмісту в атмосфері, причому «зайвий» вуглець пов'язує океан і наземні екосистеми, які мають високу буферність. Прибічники цієї гіпотези вважають, що основними джерелами надходження вуглекислого газу в атмосферу є:

- вулканічна діяльність і пожежі,
- дихання тварин і рослин,
- мінералізація органіки.

Відомо, що в світі налічується близько 12 тис. вулканів, 2 тис. з яких знаходяться на суші і 10 тис. – на океанічному дні. Діючих на планеті вулканів близько 700, з яких в середньому 55-60 вивергаються щороку. Дати точну оцінку ролі вулканічної діяльності у виділенні  $\text{CO}_2$  поки не можливо, найбільш ймовірний діапазон викидів, на думку американських вулканологів, лежить в межах  $75-130 \text{ км}^3$  в рік. Емісія  $\text{CO}_2$  від пожеж, коли вони трапляються, порівнянна з антропогенними викидами.

Крім цього, при диханні тварини Землі виділяють в рік  $1530 \text{ км}^3$   $\text{CO}_2$ . Перегнивання органічного матеріалу (відмерлих дерев, трави та ін.) зумовлює до щорічного виділення  $2340 \text{ км}^3$  діоксиду вуглецю, земні океани виділяють  $1,69 \cdot 10^5 \text{ м}^3$ .

Надходження і асиміляція  $\text{CO}_2$  в біосфері, на думку прихильників гіпотези природного потепління, збалансовані, «надлишок»  $\text{CO}_2$  активізує фотосинтез, в якому утворюються кисень і органічні речовини. Саме завдяки процесу фотосинтезу замикається колообіг вуглецю в біосфері.

Прибічники гіпотези природного потепління клімату вважають цей процес тимчасовим явищем, на зміну якому в найближчому майбутньому прийде похолодання клімату. Такої ж думки дотримується професор Цин-Бін Лю з університету Уотерлу (Канада). В 2013 р. він опублікував в журналі *International Journal of Modern Physics B* теорію CRE (cosmic-ray-driven electron-reaction), згідно якої розпад ХФВ, що викликає загибель озону, в основному відбувається під дією космічних променів, а не УФВ. Проведений Лю статистичний аналіз показав, що клімат Антарктики залежить не від концентрації CO<sub>2</sub>, як стверджує загальноприйнята теорія глобального потепління, а від сонячної активності і концентрації УФВ в атмосфері. Зміни глобальних температур поверхні, за його розрахунками, мають нульову кореляцію з концентрацією CO<sub>2</sub> і майже ідеальну лінійну кореляцію з концентраціями УФВ – коефіцієнт кореляції 0,97. Довівши в своїй теорії наявність зв'язку між концентрацією ХФВ, виснаженням озонового шару і температурними змінами в Антарктиці, Лю зробив висновок про прямий зв'язок зростання глобальних температур поверхні Землі з ростом концентрації ХФВ в атмосфері. За розрахунками Лю, потепління, початок якого співпало з початком масових викидів в атмосферу УФВ, викликало глобальне підвищення температури на 0,6 °С з 1950-х по 2002 рр., але вже з 2002 р. розпочалося фактичне похолодання. Лю вважає, що це похолодання, як і відновлення 20 % озонового шару, пов'язане з початком падіння концентрації УФВ в атмосфері в результаті вжитих заходів по захисту озонового шару і триватиме протягом найближчих 50-70 років.

Треба відзначити, що гіпотеза природного кліматичного потепління краще обґрунтована фактичним матеріалом, її також дотримується авторитетна МГЕЗК. Вивчення газового складу бульбашок повітря в льодах Антарктиди показало, що в історії планети були періоди, коли концентрація CO<sub>2</sub> в атмосфері була вища (наприклад, 30 млн років тому), ніж у наш час. Однак, ніколи процес підвищення концентрації діоксиду вуглецю в атмосфері не був настільки швидким, що дає додаткові аргументи на користь гіпотези антропогенного природи потепління клімату.

#### 2.3.4 СТРАТЕГІЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ ПОТЕПЛІННЯ КЛІМАТУ

**Стратегія боротьби** з посиленням парникового ефекту, на думку експертів, має полягати у вживанні заходів:

- зі скорочення і більш ефективного використання енергії викопних джерел енергії: вугілля, нафти і газу;
- з широкого впровадження енергозберігаючих технологій з використанням поновлюваних джерел енергії;
- з розвитку нових екологічно чистих технологій із

застосуванням низько вуглецевих холодоагентів і піноутворювачів, що мають нижчий (а краще, нульовий) потенціал глобального потепління;

- з боротьби з лісовими пожежами та відтворення лісів – природних поглиначів CO<sub>2</sub> з атмосфери.

Перераховані заходи необхідно вживати комплексно і на глобальному рівні. Локальна (регіональна) реалізація всіх цих заходів щодо запобігання посилення парникового ефекту навряд чи зможе повністю компенсувати шкоду, яка завдається природі антропогенним впливом.

## 2.4 КИСЛОТНІ ДОЩІ

**Кислотні дощі** – це всі види метеорологічних опадів (дощ, сніг, дощ зі снігом, град, туман), водневий показник (рН) яких нижче 5,6.

Англійський учений Р. Сміт у своїй книжці «Повітря і дощ: початок хімічної кліматології» (1872 р.), характеризуючи опади, які випали на оповитий смогом Манчестер, вперше застосував термін «кислотний дощ». Сміт стверджував, що дим і пари можуть містити речовини, які викликають серйозні зміни в хімічному складі дощу, і наслідки цих змін можна помітити як поблизу джерела утворення смогу, так і на значній відстані від нього.

Відзначимо, для нормальної дощової води рН становить 5,6-5,7, тобто вода має слабкокисло реакцію. Обумовлено це тим, що CO<sub>2</sub>, яке входить до складу повітря, вступає в реакцію з атмосферною вологою і утворює слабку вугільну кислоту. За величиною рН опади поділяють на групи:

сильно кислі	рН < 3
кислі	рН = 3 – 5
слабко кислі	рН = 5 – 6,5
нейтральні	рН = 6,5 – 7,5
слабко лужні	рН = 7,5-8,5
лужні	рН = 8,5 – 9,5
сильно лужні	рН > 9,5

У Книзі рекордів Гіннеса зафіксовано найбільший кислий дощ з рН = 2,83, який випав в 1982 р. в районі Великих озер на американсько-канадському кордоні.

Кисла реакція дощової води залежить від концентрації в атмосфері кислих газів, найчастіше оксидів **сірки** та **азоту**. Рідше заокиснення опадів відбувається через забруднення атмосфери плавиковою або соляною кислотою.

Природними джерелами забруднення атмосфери, є:

- вулкани, в період активності виділяють оксиди сірки, сірководень і сульфати;



- оксиди азоту, які утворюються при електричних іскрових розрядах в атмосфері. На них припадає близько 8 млн т кислото-утворюючих викидів у рік;
- при гнитті рослинних залишків і трупів тварин утворюються оксиди сірки і азоту.

Природні кислотні дощі радикально змінювали зовнішність первозданної Землі. Вважають, що понад 250 млн р. тому вони стали причиною вимирання 95 % біологічних видів планети.

У наш час головні джерела кислотоутворюючих сполук мають антропогенну природу:

- викиди металургії, машинобудування та енергетики;
- виділення метану з боліт та при вирощуванні рису;
- вихлопи авто- та авіатранспорт;
- аерозольні спреї, які містять HCl;
- спалювання органічного палива (мазуту, вугілля, газу);
- видобуток вугілля, нафти і газу;
- азотовмісні добрива.

#### 2.4.1 СПОЛУКИ СІРКИ ТА ЇХ ОКИСНЕННЯ В АТМОСФЕРІ

Приблизно 95 % неорганічних сполук сірки, що надходять в атмосферу від різних природних і антропогенних джерел, представлені діоксидом сірки ( $\text{SO}_2$ ).

З природних джерел надходження сполук сірки слід зазначити хвильову діяльність в океанах, що приводить до утворення аерозолів (у вигляді сульфатів магнію і кальцію) і сірководню від біологічних джерел. Сполуки сірки антропогенного походження, утворюються при згорянні вугілля і нафти, в процесах переробки руд, що містять сірку т. ін.

На (рис. 2.2) наведена схема, яка ілюструє тропосферну частину циклу неорганічних сполук сірки.

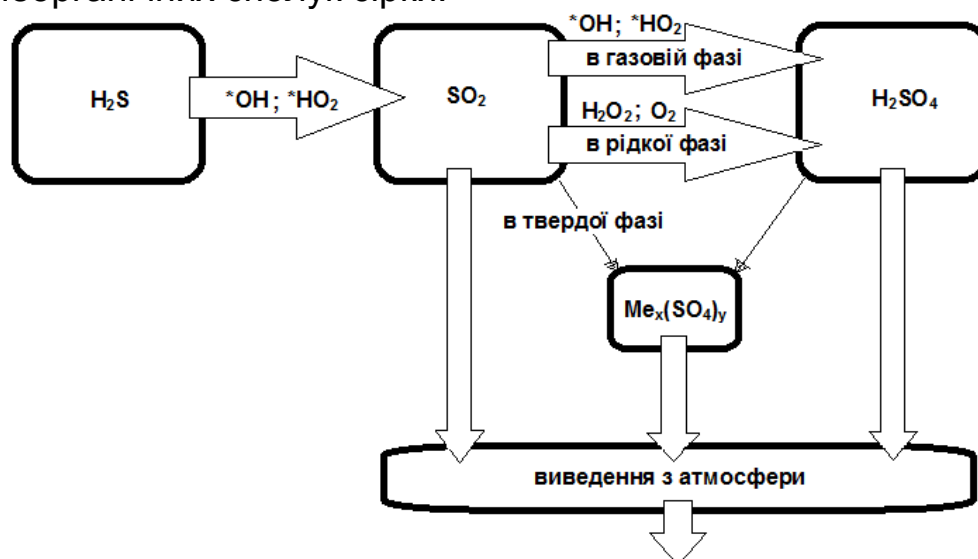
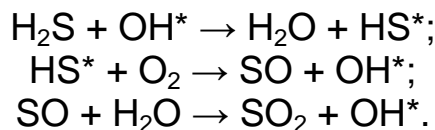


Рис. 2.2 – Перетворення сполук сірки в тропосфері

Основними окиснювачами сполук сірки в атмосфері є вільні радикали, при взаємодії з якими, наприклад, сірководень окиснюється до діоксиду сірки:

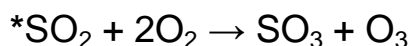


Окиснення  $\text{SO}_2$  в атмосфері може протікати трьома шляхами – в газовій, твердій і рідкій фазі:

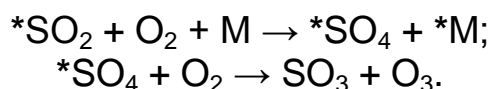
- **в газовій фазі** окиснення діоксиду сірки передуює перехід  $\text{SO}_2$  в збуджений стан (\*) за участю сонячної радіації:



Далі, утворюється сірчаний ангідрид ( $\text{SO}_3$ ) й озон в реакції з молекулярним киснем:

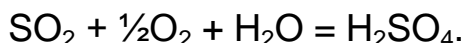


або за участю третього тіла M:



- **в рідкій фазі** окиснення діоксиду сірки передуює абсорбції молекул  $\text{SO}_2$  краплями атмосферної води.

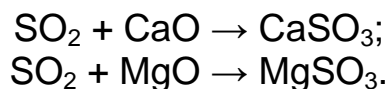
При високій вологості атмосфери цей шлях окиснення може виявитися основним в процесі трансформації діоксиду сірки, швидкість якої істотно зростає при зниженні значень pH, обумовленому утворенням  $\text{SO}_3^{2-}$ . Часто в природних умовах окиснювачем виступає пероксид водню ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Кінцевим продуктом окиснення, як і в разі окиснення в газовій фазі, є  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :



яка в подальшому може витратитися на утворення сульфатів.

- **у твердій фазі** процесу окиснення діоксиду сірки передуює адсорбція молекул  $\text{SO}_2$  на поверхні твердих частинок.

Зазвичай в повітрі присутні тверді частинки оксидів заліза, алюмінію, хрому та ін. металів, здатних каталізувати процеси окиснення діоксиду сірки з утворенням сульфатів:



Крім процесів хімічної трансформації діоксиду сірки в сірчану кислоту і сульфати, вивід (стік) з атмосфери сполук сірки відбувається в результаті процесів мокрого (з атмосферними опадами) та сухого

(при контакті з поверхнею ґрунту або рослинністю) осадження. У разі випадання дощових опадів практично всі сполуки сірки виводяться з атмосфери у вигляді кислотного дощу.

Дослідженнями встановлено, що сучасні кислотні дощі в 65 % випадків містять сірчану і сірчисту кислоти – це так звані **сірчаноокислі опади**. Обумовлені вони переважанням діоксиду сірки в природних і антропогенних викидах в атмосфері.

#### 2.4.2 АЗОТНОКИСЛІ ТА ІНШІ ВИДИ ОПАДІВ

У 30 % випадків випадають азотноокислі дощі, які містять нітритну ( $\text{HNO}_2$ ) і нітратну ( $\text{HNO}_3$ ) кислоти. До складу атмосфери входить ряд азотовмісних сполук (див. 1.3.3), але в утворенні кислотних опадів беруть участь тільки два з них: окис ( $\text{NO}$ ) і двоокис ( $\text{NO}_2$ ) азоту.

Найбільш важливими природними джерелами надходження  $\text{NO}_x$  в атмосферу є:

- ґрунтова емісія оксидів азоту;

В процесі діяльності денітрифікуючих бактерій, які мешкають в ґрунті, з нітратів вивільняються оксиди азоту. Згідно з сучасними даними таким чином щорічно в усьому світі утворюється 8 млн т  $\text{NO}_x$ .

- грозові розряди;

Під час електричних розрядів в атмосфері через дуже високу температуру і переходу в плазмовий стан молекулярні азот і кисень в повітрі поєднуються в оксиди азоту. У стані плазми атоми і молекули йонізуються і легко вступають в хімічну реакцію. Загальна кількість  $\text{NO}_x$ , яка утворилася таким способом, теж складає 8 млн т/рік.

- горіння біомаси;

Може бути як природним, так і штучним. Найбільша кількість біомаси згорає в результаті лісових пожеж (або спалювання лісів з метою отримання виробничих площ) і пожеж в савані. Таким шляхом в повітря надходить 12 млн т/рік  $\text{NO}_x$ .

- інші джерела природних викидів  $\text{NO}_x$ .

Вони менш значні і практично не піддаються оцінці, це окиснення аміаку в атмосфері, розкладання закису азоту, який знаходиться в стратосфері, внаслідок чого відбувається зворотне попадання оксидів в тропосферу і, нарешті, фотолітичні і біологічні процеси в океанах. Ці джерела спільно можуть дати 2-12 млн т/рік  $\text{NO}_x$ .

Серед антропогенних джерел утворення оксидів азоту на першому місці стоїть горіння викопного палива (вугілля, нафта, газ і т. ін.). Під час горіння, в результаті високої температури, азот і кисень повітря утворюють  $\text{NO}_x$ , кількість яких пропорційна температурі горіння. Крім того, оксиди азоту утворюються в результаті горіння наявних в паливі азотовмісних речовин. Спалюючи паливо, людина щорічно викидає в повітря 12 млн т  $\text{NO}_x$ . Значним джерелом оксидів

азоту також є транспорт.

В цілому кількості природних і штучних викидів приблизно однакові, проте останні, до речі, так само як і викиди сполук сірки, зосереджені на обмежених територіях Землі. Необхідно зазначити, що кількість викидів  $\text{NO}_x$  з року в рік зростає на відміну від емісії  $\text{SO}_2$ , тому сполуки азоту відіграють величезну роль в утворенні кислотних опадів.

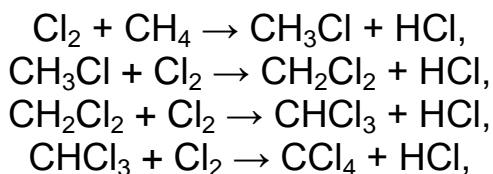
Найбільш поширеною сполукою азоту, яка входить до складу викидів, є  $\text{NO}$ , який при взаємодії з киснем повітря утворює  $\text{NO}_2$ . Останній в результаті реакції з радикалом гідроксиду перетворюється в азотну кислоту:



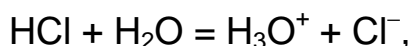
Отримана таким чином азотна кислота може довгий час залишатися в газоподібному стані, тому що вона погано конденсується. Пояснюється це тим, що азотна має більшу леткість, ніж, наприклад, сірчана кислота. Пари азотної кислоти можуть бути поглинуті крапельками хмар, опадів або частками аерозолю (пилу) і випасти на земну поверхню у вигляді азотнокислих опадів, де розпадаються на нітрати і нітрити.

**Соляні кислотні дощі**, як уже сказано, рідкість, наприклад, в США їх частка від загального числа аномальних опадів становить 5 %.

Джерело для формування таких дощів – хлор, який потрапляє в повітря при спалюванні відходів або з викидами хімічних підприємств і станцій хлорування води. В атмосфері хлор за участю сонячної радіації взаємодіє з метаном:



при цьому газ  $\text{HCl}$ , який утворюється, розчиняючись в атмосферній воді з виділенням великої кількості теплоти



дає соляну кислоту.

Кислотні дощі, які містять в своєму складі **плавикову кислоту**, утворюються локально, при розчиненні в вологій атмосфері газу  $\text{HF}$ , який надходить від різних технологічних процесів, наприклад, скляної і алюмінієвої промисловості.

**Сухі опади.** Відомі випадки, коли кислоти випадають з атмосфери без дощу – у вигляді власних аерозолів або з частинками пилу. Такі сухі опади – кислотні відклади можуть осідати на листках рослин і після змочування невеликою кількістю вологи при випаданні роси, дають сильні кислоти.

Опади, які випадають поруч з пустелями і в інших місцях, де багато пилу над багатою кальцієм землею, дуже часто нейтральні за шкалою рН. Сполуки кальцію, змішуючись з атмосферною вологою, підвищують рівень рН. У деяких регіонах, де в повітря з природних джерел або в результаті промислового забруднення надходить багато кальцію і аміаку, можуть випадати лужні опади. **Лужні дощі** – це виняткове, вкрай рідкісне явище, проте, вивчення і розуміння їх природи можна використати для вирішення нагальних екологічних проблем.

#### 2.4.3 НЕГАТИВНІ НАСЛІДКИ КИСЛИХ ОПАДІВ

Ще Р. Сміт зазначив негативні наслідки кислих опадів: знебарвлення тканин, корозія металів, руйнування будівельних матеріалів і загибель рослинності.

Проблема кислотних дощів була в 1972 р. вперше піднята вченими-екологами Швеції на Конференції ООН з навколишнього середовища. З цього часу небезпека глобального закиснення навколишнього середовища розглядається як одна з найбільш гострих еколого-хімічних проблем. Почалася компанія з виявлення наслідків, які спричиняються кислотними опадами, котра знайшла таке:

1. Кислотні дощі чинять негативний вплив на водойми – озера, річки, затоки, ставки, підвищуючи їх кислотність до такого рівня, що в них гине флора і фауна.

Так, наприклад, в Баварії в ході компанії з обстеження водойм встановлено, що значення рН води в них вимірюється в межах 4,4-7,0, причому в озерах, де показник рН склав 4,4; 5,1 і 5,8, спостерігається повне зникнення риби. Станом на 1985 рік в Швеції через кислотні дощі серйозно постраждав рибний промисел в 2500 озерах, а в Південній Норвегії з 5000 загинуло 1750 озер.

2. Поряд із загибеллю озер відбувається деградація лісів.

Кислі опади у вигляді аерозолів огортають хвою і листя дерев, проникають в крону, стікають по стовбуру, накопичуються в ґрунті. Прямий збиток виражається в хімічному опіку рослин, зниженні приросту, зміну складу підпологової рослинності.

3. Кислотні опади руйнують будівлі, трубопроводи, виводять з ладу автомобілі, знижують родючість ґрунтів і можуть сприяти просочуванню токсичних металів у водоносні шари ґрунтів.

4. Під дією кислотних опадів руйнуються пам'ятки світової культури.

Особливо постраждали мармурові статуї Акрополя через осадження на них кірки сажі у вигляді  $SO_2$ , яка виділяється промисловими підприємствами. Результати досліджень, проведених

однією з комісій ООН, свідчать, що кислотні опади руйнують старовинне вітражне скло в деяких містах Західної Європи. Особливої небезпеці піддається кольорове скло, шкіряні і паперові вироби, виготовлені в VIII-XVII ст., що зумовлене особливостями технології їх виробництва.

При оцінці реального впливу кислотних опадів на ландшафти і їх компоненти необхідно порівнювати величини опадів з буферною здатністю ґрунтів і ґрунтоутворюючих порід. В цілому, в зонах недостатнього зволоження, кислотні опади зазвичай поступово нейтралізуються і тому серйозної проблеми не представляють. Навпаки, в зонах надмірного зволоження вплив кислотних опадів позначається несприятливо на ґрунті, лісах, водних об'єктах.

#### 2.4.4 СТРАТЕГІЯ ВИРІШЕННЯ ПРОБЛЕМИ КИСЛОТНИХ ОПАДІВ

Вчені всього світу шукають шляхи вирішення проблеми кислотних опадів і асидифікації навколишнього середовища.

**Асидифікація** – це антропогенний природний процес підвищення кислотної реакції компонентів довкілля, перш за все атмосфери, гідросфери та педосфери, а також посилення впливу підвищеної кислотності на інші природні явища. Слід зазначити, що антропогенна емісія кислотних сполук перевищує їх сумарні природні викиди.

У Північній півкулі це співвідношення сягає 9 : 1, що є наслідком широкого використання викопного палива в Європі і Північній Америці. У цих регіонах в атмосферу викидають близько 70 % загальносвітового об'єму речовин, які утворюють антропогенні кислотні опади при населенні, яке становить лише 14 % від населення світу.

Основні області поширення кислотних опадів – промислові райони Північної Америки, Західної Європи, Японії, Кореї і Китаю, промислові вузли в Росії. Частка країн, які розвиваються, в поширенні кислотних опадів постійно збільшується. Очікується помітне посилення асидифікації в Азії.

Є проекти, в яких пропонується використовувати механізм утворення лужного дощу для нейтралізації кислотного, при якій повинні утворюватись менш шкідливі і агресивні продукти.

Деякі дослідники з метою нейтралізації згубного впливу кислоти на навколишнє середовище пропонують закачувати в атмосферу карбонат кальцію або розсіювати його або інші лужні агенти над тими областями, де зазвичай випадають кислотні дощі.

Основні шляхи вирішення проблеми кислотних опадів:

- 1) встановлення на кожному підприємстві очисних споруд, фільтри яких можуть перешкоджати викиду небезпечних кислих оксидів;

- 2) зменшення в великих містах кількості транспортних засобів, з метою зниження викидів вихлопних газів;
- 3) відновлення лісів, очищення забруднених водойм, утилізація (але не спалювання) сміття.

Кислотні опади переносяться на значні відстані, тому необхідна міжнародна співпраця в цій галузі.

Вперше проблема кислотних дощів стала предметом серйозного обговорення на XXVIII Генеральній асамблеї Міжнародного союзу з теоретичної та прикладної хімії (ІЮПАК), яка проходила в Мадриді у вересні 1975 р.

У 1979 р. укладена європейська (за участю США і Канади) Конвенція про транскордонне перенесення забруднювальних речовин повітря, до якої згодом додався ряд протоколів зі скорочення емісії оксидів сірки та азоту. У 1983 р. вступила в силу «Конвенція про транскордонне забруднення повітря на велику відстань», в якій зазначено, що країни повинні прагнути до обмеження і поступового зменшення забруднення повітряного середовища, включаючи джерела забруднення, які виходять за межі своєї держави. В рамках виконання Конвенції досягнуті певні успіхи в зниженні асидифікації – більшою мірою з купірування сполук сірки, меншою – сполук азоту. У липні 1985 р. в Гельсінкі 20 держав Європи та Канада підписали Протокол про 30 % зниження викидів оксидів сірки на території цих держав або їх транскордонних потоків на території сусідніх держав.

Проблема охорони атмосферного повітря від джерел забруднень відображена і в Законі України №2707-ХІІ «Про охорону атмосферного повітря» (1992 р.).

## 2.5 ЗАБРУДНЕННЯ БІОСФЕРИ СУПЕРЕКОТОКСИКАНТАМИ (СЕТ)

В останні роки серед екотоксикантів виділяють речовини, які навіть в малих дозах надають сильну індукуючу (підсилюючу) або інгібуючу (пригноблюючу) дію на протеїнові каталізатори – ферменти. Такі хімічні речовини називають **суперекотоксикантами** (СЕТ), які забруднюють поверхню Землі і призводять до тяжких екологічних наслідків тому що:

- можуть викликати у людини і тварин різке підвищення чутливості до деяких речовин природного походження,
- мають канцерогенну і мутагенну активність,
- можуть спричиняти серйозні захворювання,
- є причиною природженої потворності.

Причому наслідки впливу СЕТ можуть позначатися як на нинішніх, так і на наступних поколіннях.

## 2.5.1 КЛАСИФІКАЦІЇ СЕТ

Відомо декілька класифікацій СЕТ:

### 1) за принципом «доза-ефект»;

Найчастіше для екотоксикантов залежність «доза-ефект» має вигляд монотонно зростаючої S-подібної кривої. Або спостерігається двофазний ефект, коли збільшення дози призводить спочатку до підвищення, потім до зниження ефекту, а потім знову до його різкого підвищення. Характер залежностей «доза-ефект» якраз і лежить в основі даної класифікації:

- інгібітори та індуктори ферментів миттєвої дії – природні токсини, фосфорорганічні сполуки, деякі лікарські препарати, промислові отрути;

Крім інгібуючого або індуючого впливу на ферменти, володіють також гострою токсичною дією.

- фітотоксини – токсичні речовини, які утворюються в рослинах – алкалоїди, глікозиди, рослинні фенольні сполуки, ефірні масла, сопаніни;
- суперінгібітори і індуктори – ПАУ, діоксини, нітрозаміни, мікотоксини, нафтиламіни;
- тривіальні екотоксиканти в супероб'ємах – важкі метали (ВМ) і їх оксиди, поліхлорфеноли, ПАУ.

### 2) класифікація за характером дії на організм;

Ця класифікація умовна, тому що в залежності від дози, латентного періоду та шляхів потрапляння в організм СЕТ можуть входити в різні блоки по даній класифікації:

- речовини місцевої дії, які викликають пухлини на місці аплікації (3,4-бенз(а)пірен);
- агенти селективної дії, які викликають пухлини певної локалізації (вінілхлорид);
- речовини множинного впливу, які індують пухлини в різних органах і тканинах (амінофлуорен).

### 3) Класифікація за ступенем небезпеки для людини;

- канцерогени, дія яких достовірно встановлена, відзначаються в літературі (IV+), або (III+);

Це, наприклад, миш'як і його сполуки; азбест; бензол; бензидин; хром і деякі його сполуки; сірчаний іприт; 2-нафтиламін; сажі, смоли і мінеральні масла; вінілхлорид.

- канцерогени з «сильною» активністю – (II+);

Ці речовини поділяють на дві підгрупи:

- IIА+, до якої відносять: акрилонітрил, бенз(а)пірен; берилій і його сполуки; діетилсульфат; диметилсульфат; нікель і деякі його сполуки; о-толуїдін;
- IIБ+, такі як кадмій та його сполуки; тетрахлорид вуглецю;



хлороформ; ДДТ; епіхлоргідрин; диброметан; етиленоксид; етилен-тіомочевіна; формальдегід (газ); гідразин; гербіциди, похідні феноксіацетової кислоти; поліхлоровані біфеніли.

- бластомогени – речовини з помірною канцерогенною активністю – (+);

Канцерогенна дія цих речовин визначається положенням аміногрупи в молекулі – ароматичні аміни, похідні нафталіну, дифенілу і флуорен. До ароматичних амінів близькі аміноазосполуки (наприклад, 4-диметиламіноазобензол), які володіють вираженими гепато-канцерогенними властивостями.

- речовини з сумнівною ( $\pm$ ) канцерогенною активністю.

До них відносять нітрозосполуки, перш за все нітрозаміни, які можуть утворюватися в навколишньому середовищі і організмі з деяких амінів та нітрозіруючих речовин (нітритів, оксидів азоту). Нітрозаміни здатні викликати пухлини самих різних органів та тканин.

4) **за хімічною будовою** СЕТ поділяють на:

- важкі метали (ВМ);
- стійкі органічні забруднювальні речовини (СОЗ).

#### 2.5.2 ОСНОВНІ ДЖЕРЕЛА НАДХОДЖЕННЯ СЕТ В БІОСФЕРУ

Джерела емісії СЕТ та шляхи їх проникнення в навколишнє середовище різноманітні. В основному СЕТ утворюються в результаті господарської діяльності людини в промислово розвинених країнах, особливо в містах, де зосереджено основне населення. Причинами надходження СЕТ в навколишнє середовище і в організм людини є:

- недосконалі і застарілі технологічні процеси в нафтохімічній, хімічній, целюлозно-паперовій та інших видах промисловості;
- використання продукції, в якій СЕТ містяться спочатку або утворюються при її переробці або в разі аварій (йдеться про мінеральні добрива, полімери, різні барвники та ін.);
- застосування пакувальних матеріалів і тари, які містять СЕТ, наприклад, діоксини;
- застосування в сільському господарстві пестицидів;
- використання при виготовленні харчових продуктів нітратів і нітритів.

За господарсько-територіальними ознаками джерела СЕТ поділяють на **локальні** та **дифузні** (ті що просторово розподіляються), за швидкістю емісії в навколишнє середовище – на **регулярні** та **екстремально-залпові**.

Найбільш небезпечними є дифузні джерела, які забруднюють великі території:

- пожежі лісів, оброблених хлор- і фосфорвмісними пестицидами;

- зливові стоки з полів, оброблених пестицидами;
- домашні печі, які топлять відходами підприємств, які обробляють деревину, в тому числі просочену галогенвмісними речовинами;
- автотранспорт.

З небезпечних для людини виробничих процесів треба зазначити хлорорганічний синтез і промислові виробництва на його основі. При отриманні ароматичних і аліфатичних хлорпохідних завжди в тих чи інших кількостях утворюються діоксини: дібензофурани, біфеніли, хлорбензол та ін. Діоксини, як неминучі домішки, утворюються і при виробництві пестицидів.

Гірничодобувні і машинобудівні підприємства є джерелами забруднення навколишнього середовища важкими металами.

Роль автотранспорту особливо велика в забрудненні навколишнього середовища ПАУ і сполуками свинцю. Вихлопні гази автомобілів містять до 150 видів ПАУ. Якщо 30 років тому частка автотранспорту в забрудненні атмосферного повітря ПАУ становила 3-5 %, то в даний час – до 30-50 %, а в деяких великих містах – до 70 %.

### 2.5.3 ТЕХНОГЕННІ ГЕОХІМІЧНІ АНОМАЛІЇ

В результаті виробничої діяльності людей в різних частинах біосфери утворюються **техногенні геохімічні аномалії** (ТГХА), тобто ділянки підвищеного або зниженого вмісту (щодо місцевого фону) хімічних елементів. При оцінці стану біосфери виявлення ТГХА є найважливішою еколого-хімічною задачею.

Утворюються аномалії в компонентах біосфери при надходженні різних речовин від техногенних джерел і являють собою певний об'єм, в якому значення аномальних концентрацій елементів ( $C_{ан}$ ) більше фонових значень ( $C_{фон}$ ). Досить просто виявити сильні аномалії, різниця ( $C_{ан} - C_{фон}$ ) яких становить десятки і сотні одиниць від геохімічного фону. Оцінку слабких аномалій проводять, використовуючи статистичні критерії, наприклад, правило трьох стандартів та ін. Техногенні аномалії штучних речовин (пестицидів та ін. СОЗ) визначаються в основному за санітарно-гігієнічним нормам, а не за геохімічними критеріями.

Якщо ТГХА має чіткий зв'язок з конкретним джерелом забруднення, то така аномалія називається **техногенним ореолом розсіювання**. Такі аномалії фіксуються головним чином в середовищах, які накопичують СЕТ – в ґрунтах, донних відкладах, рослинах, сніговому покриві. У транзитних середовищах – повітрі, природних водах, частково донних відкладах, ТГХА називають **техногенними потоками розсіювання**.

За поширеністю виділяються наступні техногенні аномалії:

- **глобальні** – охоплюють всю земну кулю (підвищений вміст CO<sub>2</sub> в атмосфері, накопичення штучних радіонуклідів після ядерних вибухів та ін.);
- **регіональні** – локалізуються в окремих частинах континентів, природних зонах і областях в результаті застосування отрутохімікатів, добрив та ін.;
- **локальні** – утворюються в атмосфері, ґрунтах, водоймах, рослинах навколо місцевих джерел СЕТ: заводів, рудників і т. д.

За впливом на навколишнє середовище А. І. Перельман ділив ТГХА на три типи:

- 1) **корисні аномалії**, це ті, які покращують стан навколишнього середовища. Це вапновані кислі ґрунти, добавки КІ та NaI до харчової солі в районах розвитку ендемічного зобу, фторована питна вода, мікродобрива і т. д.
- 2) **шкідливі аномалії**, які погіршують стан природного середовища в результаті появи підвищених концентрацій токсичних речовин, які негативно впливають на живі організми. До цього типу належать більшість аномалій.
- 3) **нейтральні аномалії** не впливають на якість навколишнього середовища (золото в банках, залізо в містах та ін.).

За середовищем утворення фахівці поділяють ТГХА на:

- атмосферні (в повітрі, снігові),
- гідросферні (в природних водах),
- літосферні (в ґрунтах, породах, будівлях),
- біосферні (в організмах).

Біосферні підрозділяють на фіто- і зоогеохімічні аномалії. Найчастіше ТГХА утворюються відразу в декількох компонентах ландшафту.

За тривалістю дії джерела забруднення ТГХА поділяють на:

- короткотимчасові (аварійні викиди і т. д.),
- середньотимчасові (з припиненням дії, наприклад, розробки родовищ корисних копалин),
- стаціонарні або довготривалі (аномалії, викликані впливом промислових підприємств, фермерських угідь, мегаполісів т. п.).

#### 2.5.4 КОЕФІЦІЄНТ КУМУЛЯЦІЇ СЕТ ТА ЇХ ГДК

СЕТ володіють високою рухливістю в біосфері. Ті чи інші концентрації їх присутні практично у всіх середовищах, циркулюють в

них і через компоненти екосистем виявляють свою дію.

Взагалі, токсичність шкідливих речовин визначається такими факторами як:

- доза і концентрація,
- фізичні і хімічні властивості,
- шляхи проникнення в організм,
- вік і стать,
- індивідуальна схильність,
- метеорологічні умови.

При взаємодії СЕТ з організмом проявляються дві взаємно протилежні тенденції – згубна дія речовини і пристосувальна реакція організму у відповідь на мінливий склад навколишнього середовища. Існує межа токсичності, яка настає, коли надходження токсичної речовини в організм перевищує його виведення, що характеризується здатністю до кумуляції – накопичення токсикантів (**матеріальна кумуляція**) або спричинених ним ефектів (**функціональна кумуляція**) при повторних діях його на організм. Кумуляція визначається **коефіцієнтом кумуляції**  $K_{\text{кум}}$ :

$$K_{\text{кум}} = \Sigma \text{ЛД}_{50} / \text{ЛД}_{50},$$

де  $\text{ЛД}_{50}$  – доза речовини, що викликає смерть у 50 % піддослідних тварин;

$\Sigma \text{ЛД}_{50}$  – сума таких доз, що надійшла до організму.

Для порівняльної оцінки здатності екотоксикантів до кумуляції користуються такою класифікацією:

<b>Ступінь кумуляції:</b>	<b><math>K_{\text{кум}}</math></b>
сверхкумуляція	$\leq 1$
виражена	1 – 3
середня	3 – 5
слабка	$> 5$

СЕТ відрізняються природною стійкістю і відсутністю межі токсичності – сверхкумуляцією ( $K_{\text{кум}} \leq 1$ ), тобто будь-які їх концентрації (навіть дуже малі) викликають негативні наслідки, які головним чином визначаються латентним періодом – часом від моменту впливу СЕТ до відповідної реакції організму.

Загальноприйнятю класифікацію шкідливих речовин, за якою їх ділять на 4 класи небезпеки (табл. 3), немає сенсу застосовувати до СЕТ, оскільки вони чинять негативний вплив на організм при будь-яких, навіть самих малих концентраціях. Тому, кажучи про ГДК стосовно СЕТ, мають на увазі **орієнтовно допустимі концентрації** (ОДК), тобто такі концентрації, при яких латентний період збільшується до середньої тривалості життя одного покоління (табл. 2.5.).

Сьогодні існує два підходи до визначення **допустимої дози надходження** (ДДН) СЕТ в організм людини.

Таблиця 2.5 – ОДК деяких суперекотоксикантів

СЕТ	Повітря, нг/м <sup>3</sup>	Вода, нг/л	Ґрунт нг/кг	Харчові продукти, нг/кг
Діоксини	0,0005	0,020	-	0,9-11
ХОП	200	2000	100	5-500
ПАУ	1	5	20	-
Нітрозаміни	50	30	-	500
Важкі метали	300	500 – 10 <sup>5</sup>	кілька мг/кг	-

Перший підхід передбачає, що для канцерогенів порогові значення відсутні. Тут ДДН розраховується з використанням математичної моделі при рівні ризику – один додатковий випадок захворювання на 1 млн населення. Такий підхід застосовується, наприклад, в США.

Другий підхід застосовується в країнах з традиційними уявленнями про існування порогу впливу СЕТ (в т. ч. і в Україні). Якщо «допустимі» дози для чотирьох типів лабораторних тварин (зазвичай миші, морські свинки, щури та кролики) розрізняються незначно, то вважають, що і для людини дози будуть такими ж. Екстраполюючи ці дози на людину, визначають нормативи добового надходження СЕТ протягом усього життя. Після цього розраховуються ГДК для СЕТ в різних об'єктах навколишнього середовища.

Добові ДДН, обчислені за другим підходом зазвичай виявляються помітно вище, ніж розраховані за першим підходом.

#### 2.5.5 ВАЖКІ МЕТАЛИ ЯК СУПЕРЕКОТОКСИКИ

Умовно усі елементи поділяють на метали і неметали.

Метали, як правило, мають великі розміри атомних радіусів і тому вони легше, ніж неметали, окиснюються (віддають електрони), утворюючи катіони. Відновні властивості металів зростають від Au до K.

Характерні фізичні властивості металів (висока електропровідність, теплопровідність, гнучкість, пластичність) пояснюються тим, що будова їх кристалічних ґраток багато в чому схожі. Однак, густина, твердість, температура плавлення металів в значній мірі відрізняються один від одного.

Термін «**важкі метали**» (ВМ) набув останнім часом значного поширення, тому що такі метали відносять до пріоритетних забруднюючих речовин, спостереження за якими обов'язкове у всіх

середовищах. В науковій літературі автори по-різному трактують значення поняття ВМ. У зв'язку з цим кількість елементів, які відносяться до групи важких металів, змінюється в широких межах. В якості критеріїв приналежності до металів частіше використовують такі характеристики:

- атомна маса (частіше вказується більше ніж 50 а.о.м.),
- густина (в одних джерелах  $8 \text{ г/см}^3$ , в інших –  $5 \text{ г/см}^3$ ),
- токсичність,
- поширеність в природному середовищі,
- об'єм використання в господарській діяльності,
- ступінь залученості в природні та техногенні цикли.

У деяких випадках під визначення ВМ потрапляють так звані крихіткі елементи (наприклад, вісмут) або металоїди (наприклад, миш'як).

У роботах з проблем забруднення навколишнього природного середовища до ВМ відносять більше 40 елементів:

V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Mo, Cd, Sn, Hg, Pb, Bi і ін.

Особливо важливу роль, при виборі критерію приналежності металу до категорії ВМ, грає:

- висока токсичність металу для живих організмів (навіть при низьких концентраціях),
- біологічна активність і здатність до біоаккумуляції.

Практично всі метали, які потрапляють під це визначення, активно беруть участь в біологічних процесах, входять до складу багатьох ферментів і беруть участь в клітинному метаболізмі.

За класифікацією М. Реймерса ВМ вважають метали з густиною більше  $8 \text{ г/см}^3$ , це:

Pb, Cu, Zn, Ni, Cd, Co, Sb, Sn, Bi, Hg.

Сполуки цих елементів далеко не рівнозначні як забруднюючі речовини. Тому багато дослідників звужують групи важких металів, відповідно до критеріїв пріоритетності. Так, згідно з рішенням Цільової групи з викидів важких металів, яка працює під егідою ООН і яка займається збором і аналізом інформації про викиди забруднювальних речовин в європейських країнах, до важких металів були віднесені лише: Zn, As, Se і Sb.

Ю. А. Ізраель (1989 р.) запропонував до переліку хімічних речовин, які підлягають визначенню в природних середовищах на фонових станціях біосферних заповідників, включати:

**Pb, Hg, Cd і As.**

Якщо говорити про поширеність ВМ в біосфері, то треба зазначити, що йони металів є неодмінними компонентами природних водойм. Залежно від умов середовища:

- рН,
- окиснювально-відновного потенціалу,
- наявності лігандів,

ВМ існують в різних ступенях окиснення і входять до складу різноманітних неорганічних сполук, які можуть бути:

- істинно розчиненими,
- колоїдно-дисперсними,
- входити до складу мінеральних і органічних суспензій.

Істинно розчинені форми металів, в свою чергу, дуже різноманітні, що пов'язано з процесами:

- гідролізу,
- гідролітичної полімеризації (утворенням поліядерних гідроксокомплексів),
- комплексоутворення з різними лігандами.

Відповідно, як каталітичні властивості металів, так і доступність для водних мікроорганізмів залежать від форм існування їх у водній екосистемі.

Комплекси, утворені ґрунтовими кислотами із солями заліза, алюмінію, титану, урану, ванадію, міді, молібдену і ін., добре розчинні в умовах:

- нейтрального,
- слабкокислого,
- слабколужного середовища.

Тому метали здатні мігрувати в природних водах на великі відстані. Особливо важливо це для маломінералізованих і в першу чергу поверхневих вод, в яких утворення інших комплексів неможливе. Для розуміння факторів, які регулюють концентрацію металу в природних водах, їх хімічну реакційну здатність, біологічну доступність і токсичність, необхідно знати не тільки валовий вміст, а й частку вільних і зв'язаних форм металу.

Перехід металів у водному середовищі в метало-комплексні форми має три наслідки:

- може відбуватися збільшення сумарної концентрації йонів металу за рахунок переходу його в розчин з донних відкладень;
- мембранна проникність комплексних йонів може істотно відрізнятися від проникності гідратованих йонів;
- токсичність металу в результаті комплексоутворення може сильно змінитися.

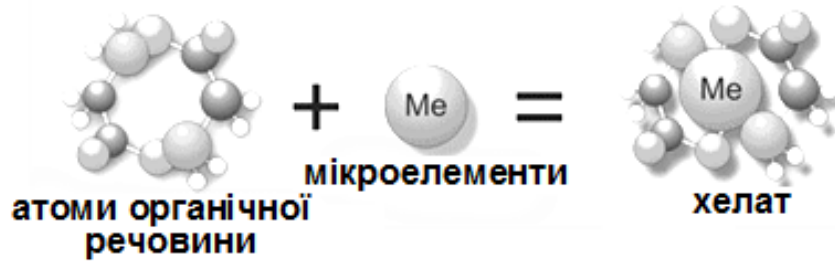
Слід зазначити, що в організмах самі ВМ впливають один на одного.

Відомі наступні типи такого впливу:

- адитивність – підсумовує ефект;
- синергізм – посилення об'єднаних ефектів;
- антисинергізм – нейтралізація ефектів;
- антагонізм – біохімічна заміна одного хімічного елемента іншим в результаті хімічної спорідненості і конкуренції.

Так, суміш Cu і Zn в 5 разів більше токсична, ніж можна було очікувати, підсумовуючи їх дію. Окремо Zn і Cd – діють адитивно. Ca і Sr, Be і Mg – пари антагоністи.

Багато металів утворюють досить міцні комплекси з органікою. Комплекси, в яких бідентатні або полідентатні органічні ліганди утворюють з центральними йоном (металом) замкнуті цикли, називають **хелатними**. Назва походить від грецького «хеле» – клешня і обумовлена тим, що в хелатних комплексах центральний йон опиняється охопленими лігандами як клешнями.



Такі комплекси є однією з найважливіших форм міграції елементів у природних водах.

Більшість органічних комплексів утворюються за хелатним циклом і є стійкими. Тому, наприклад, хелатні форми Cu, Cd, Hg менш токсичні ніж вільні йони. Слід зазначити, що хелатні форми металів є найбільш біодоступними. Процес засвоєння мікроелементів (заліза, кальцію, цинку і ін.) відбувається в тонкому кишечнику шляхом активного транспорту: вільний йон металу приєднується до транспортного білку, що дозволяє переносити даний йон в кровотік. Це відбувається з усіма мінеральними речовинами, які потрапили в наш організм. Хелати металів, перебуваючи в оболонці амінокислоти, не вимагають додаткових перетворень в організмі, вони є готовими до використання та транспортування клітинами епітелію тонкого кишечника, де відбувається основний процес засвоєння. Ферменти і вітаміни – це теж комплекси металів з хелатоутворюючими органічними лігандами, які мають досить складні формули.

ВМ в складі техногенних викидів промислових підприємств і автотранспорту представлені в основному твердою фазою. Питома маса цих сполук (г/см<sup>3</sup>) досить висока: оксиди 5-6; сульфіді 4-4,5; карбонати 3-4; метали, у вигляді мікроскопічних крапель (кульок) 7-8.



У табл. 2.6 наведені джерела надходження ВМ в навколишнє середовище та шляхи їх потрапляння до організму людини, що викликає характерні захворювання.

Таблиця 2.6. – Джерела надходження ТМ в навколишнє середовище, до організму людини та захворювання, викликані ТМ

Важкий метал	Джерело надходження в оточуюче середовище	Надходження до людини	Захворювання
Свинець	Кольорова металургія, ДДТ, двигуни внутрішн. згорання, придорожній пил; радіоелектр. промисловість	З повітрям, водою, їжею	Інтоксикація, ураження ЦНС, печінки, нирок, мозку, статевих органів.
Ртуть	Видобуток і виробництво; ДДТ; спалювання органічн. палива	З водою, повітрям, їжею	Інтоксикація, параліч, психічна неповноцін. новонароджених
Кадмій	Виробництво кольор. металів, добрива, пестициди, маш.-буд.	З їжею, водою, повітрям	Ниркові хвороби, рак передміхурової залози
Миш'як	Промислове виробницт., ДДТ, оброблення гербіцид. ґрунтів	З водою, їжею	Інтоксикація, рак легенів і шкіри, порушення функції шлунка, неврити

#### 2.5.5.1 РТУТЬ ТА ЇЇ СПОЛУКИ

Металева ртуть і її солі застосовуються в різних галузях промисловості, сільському господарстві, фармацевтиці, медицині, військово-технічних областях. Як мікроелемент міститься в навколишньому середовищі. Виробництво багатьох кольорових металів супроводжується викидами ртуті в атмосферу. У промислових стічних водах сполуки ртуті перебувають у завислому стані, але випадають в осад в очисних спорудах і на дні водойм.

В даний час більшість дослідників сходяться в думці, що першоджерелом ртуті в природному середовищі є глибинна мантія. У концентрованому вигляді ртуть існує в природі у формі приблизно двадцяти мінералів – сульфідів (кіновар  $HgS$ ), хлоридів (каломель  $Hg_2Cl_2$ ), оксихлоридів ( $Hg_2ClO$ ) і ін. В Україні знаходиться одне з найбільших в світі скупчення ртутних руд в районі міста Горлівка, біля станції Микитівка – Микитівське родовище ртуті. Зустрічається ртуть і в самородному стані, супроводячи кіноварі, на початку XVI ст. калюжки металу на дні колодязів виявили жителі селища Ідрії

(Словенія).

**У породах ртуть** міститься в межах 0,03-0,04 мг/кг, але в кам'яному вугіллі і сланцях вміст ртуті досягає 0,5 мг/кг. За даними Я. Е. Юдовіч і Т. П. Кетріс, в золі після спалювання кам'яного вугілля вміст ртуті може досягати 0,9 мг/кг.

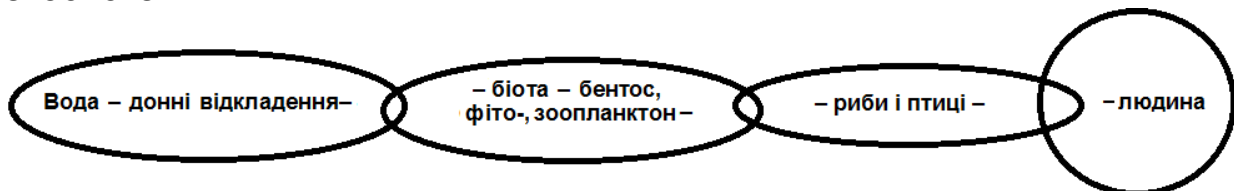
**У ґрунтах** континентів вміст ртуті різний, при середніх значеннях 0,02-0,4 мг/кг, в забруднених районах може досягати 40 мг/кг.

**У природних водах** концентрація ртуті залежить від цілого ряду чинників (кліматичних, гідрологічних, геохімічних і ін.). В океанічних водах визначають ртуті близько 0,1 мг/м<sup>3</sup>.

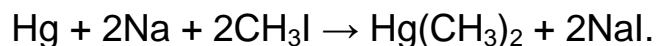
**В атмосфері** вміст ртуті 1,2 нг (1 нг = 10<sup>-9</sup> г = 10<sup>-12</sup> кг) на м<sup>3</sup>. У районах ртутних і газових родовищ, навколо підприємств, які виробляють і споживають ртуть, її концентрація в сотні і тисячі разів вище. Обумовлене це важливою особливістю ртуті – вона випаровується навіть при температурі нижче точки замерзання. При цьому створюється так звана «ртутна атмосфера» з подальшим розсіюванням атомів ртуті в біосфері. За даними А. А. Саукова (1950 р.), вміст ртуті в «ртутній атмосфері» становить 0,02 мкг/дм<sup>3</sup>, тому, вказував геохімік, кларки ртуті в різних природних об'єктах мало відрізняються.

Біогеохімічні цикли ртуті залежать від багатьох процесів, що відбуваються в біосфері і безпосередньо в живих організмах.

Ртуть здатна мігрувати за харчовими ланцюгами водних і наземних мікроорганізмів, які добре акумулюють цей метал. Небезпечні для людей накопичення ртуті відбуваються в ланцюзі екосистеми:



Тут можливі процеси метилування ртуті з утворенням найбільш токсичних ртутних сполук, які в лабораторії можна одержати, наприклад, шляхом взаємодії амальгами натрію з галогенідами метилу:



До 80% **метилірованої ртуті** потрапляє в організм людини при вживанні в їжу водних організмів. Прикладом ртутного забруднення природних вод послужив промисловий скид в кінці 1960-х років ртутьвмісних стічних вод заводом з виробництва полівінілхлориду в затоці Мінамата (Японія). Пізніше у дітей народжених в зазначеному районі були відзначені симптоми церебрального паралічу і порушення психічного розвитку (**хвороба Мінамати**). Дослідження показали, що

вода в затоці після скидання стоків містила 1,6-3,0 мкг/дм<sup>3</sup> загальної ртуті, яка акумулювалась в рибах і безхребетних і через них потрапляла в організм людини. Мікробне метилювання ртуті було доведено Дженсеном в 1969 р. простим експериментом, в якому донні відкладення з акваріуму метилювали HgCl<sub>2</sub>, а стерилізований осад – ні.

Сьогодні достеменно відомо, що водна і ґрунтова мікрофлора легко перетворюють металеву ртуть і її неорганічні сполуки на Hg(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Це найбільш стійка в біосфері і токсична форма ртуті, яка має спорідненість до органічних речовин, яка проявляється в їх здатності ефективно взаємодіяти з ферментами – речовинами, які прискорюють хімічні процеси в організмах.

Ртуть і її сполуки є високо небезпечними забруднювальними речовинами – 1 клас безпеки. Менш небезпечна металева ртуть, найбільш отруйні її пари і розчинні сполуки (табл. 2.7). Ртуть і її сполуки вражають нервову систему, печінку, нирки, шлунково-кишковий тракт, при вдиханні дихальні шляхи (а проникнення ртуті в організм частіше відбувається саме при вдиханні її пари, яка не має запаху).

**Індикацію ступеню забруднення ртуттю** здійснюють за допомогою йодідно-мідного або палладієвого індикаторного паперу, а також спеціальних приладів: АГП-01СТ, УКР-1МЦ, які мають чутливість 5·10<sup>-4</sup> мг/м<sup>3</sup> в режимі без накопичення, або найбільш досконалих, які працюють в режимі прямого виміру, аналізаторів РДА-11 (чутливість 3·10<sup>-5</sup> мг/м<sup>3</sup>) та РА-915+ (чутливість 5·10<sup>-6</sup> мг/м<sup>3</sup>).

Таблиця 2.7 – ГДК забрудненості металевою ртуттю і її парами

ГДК для:	Концентрація	Примітки
населених пунктів	0,0003 мг/м <sup>3</sup>	середньодобова
житлових приміщень	0,0003 мг/м <sup>3</sup>	середньодобова
повітря в робочій зоні	0,01 мг/м <sup>3</sup>	макс. разова
повітря в робочій зоні	0,005 мг/м <sup>3</sup>	середньозмінна
стічних вод	0,005 мг/дм <sup>3</sup>	неорг. сполуки Hg(II)
водних об'єктів господар.-питного та культурного водокорист., водойм	0,0005 мг/дм <sup>3</sup>	—
рибогосподарських водойм	0,00001 мг/дм <sup>3</sup>	—
морських водойм	0,0001 мг/дм <sup>3</sup>	—

**Демеркуризація** – заходи з очищення приміщень і предметів від забруднень металевою ртуттю і ртутними парами, на побутовому рівні здійснюють за допомогою сірки і хлорного заліза (FeCl<sub>3</sub>).

**На глобальному рівні** проблема забруднення біосфери ртуттю вирішується в рамках угоди ООН від 10.10.2013 р. по **Мінаматській конвенції про ртуть**, яка отримала свою назву в пам'ять про масове

отруєння в японській затоці. Ратифікована 128 країнами конвенція забороняє з 2020 р. виробництво, експорт і імпорт декількох видів ртутьвмісних продуктів, які застосовуються в побуті. У цьому документі зазначені, наприклад,:

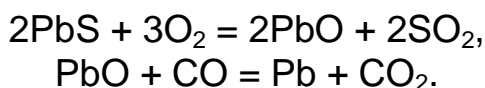
- батареї, електричні вимикачі і реле;
- деякі види компактних люмінесцентних ламп (КЛЛ);
- люмінесцентні лампи з холодним катодом чи із зовнішнім електродом;
- ртутні термометри і прилади вимірювання тиску.

Конвенція передбачає регулювання використання ртуті і обмежує ряд промислових процесів і галузей, в тому числі гірничодобувних (особливо непромисловий видобуток золота) і виробництво цементу.

#### 2.5.5.2 СВИНЕЦЬ І ЙОГО СПОЛУКИ

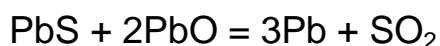
Поширеність свинцю в природі на рівні  $1,5 \cdot 10^{-3}$  %. Самородний свинець – рідкісний мінерал, який плавили і застосовували з давніх часів (водопровід Риму). Відомо близько 80 мінералів сульфідів свинцю. Зазвичай свинець отримують з галеніту (PbS) двома способами випалу – відновлювальним або окиснювальним:

- 1) відновний випал – збагачений флотацією галеніт обсмалюють на повітрі для видалення сірки і утворений оксид свинцю (II) відновлюють коксом або частіше – монооксидом вуглецю в шахтних печах:



В результаті отримують чорновий свинець, з якого виділяють супутні метали: мідь, срібло, залізо, олово, миш'як і сурму. Особливо чистий свинець отримують електролітичним рафінуванням з використанням фторосілікатного електроліту.

- 2) окиснювальний випал – збагачений і очищений галеніт піддають частковому окисненню до PbO, а потім суміш прожарюють:



До початку 1840-х рр. річне виробництво очищеного свинцю перевищило 100 тис. т і зросло до 250 тис. т протягом наступних 20 років. До останніх десятиліть XIX ст. видобуток свинцю в основному проводився трьома країнами: Британією, Німеччиною та Іспанією. Індустріальна революція призвела до нового зростання потреби у свинці. До початку XX століття видобуток свинцю в Європі став менший, ніж в решті світу, завдяки збільшеному видобутку в США,

Канаді, Мексиці та Австралії. За даними 2004 року об'єм світового виробництва свинцю склав 7,45 млн т, в тому числі 400 тис. т, вироблене в Україні.

**Свинець використовують** для виробництва фарб (сурик і свинцеві білила), кабелів, акумуляторів, емалей, кристалю, стабілізуючих добавок до пластмас. В атомній промисловості свинець служить захистом від  $\gamma$ -випромінювання. До 1990 р. велика кількість свинцю використовувалася (разом з сурмою і оловом) для відливання друкарських шрифтів, а також у вигляді тетраетилсвинцю – для підвищення октанового числа моторного палива. У процесах виробництва свинцю та його сплавів в атмосферу викидається значна кількість свинцевого пилу. Свинець, який міститься в цьому пилу, втягується в біологічний колообіг, негативно впливаючи при цьому на все живе.

**В атмосферу свинець** потрапляє переважно в результаті виробничої діяльності людини, здебільшого при утворенні відходів у вигляді конденсованих аерозолів. Крім того, з вихлопними газами автотранспорту щорічно в повітря надходить до 250 тис. т свинцю.

**На ґрунт** з атмосфери щорічно осідає близько 400 тис. т свинцю і його сполук.

**У природні води** зі стоками і атмосферними опадами щорічно надходить до 600 тис. т свинцю.

Середній вміст свинцю в рослинах 2-3 мг/кг. Інтенсивно акумулюють свинець гриби, мох та лишайники, в яких виявляють концентрації до 65-75 ppm. Помічено, що вже при концентрації свинцю 50 ppm уповільнюється ріст вівса і конюшини та врожайність їх знижується.

Щодня з їжею до організм людини надходить близько 250 мкг, а з водою 20 мкг свинцю. При добовому споживанні людиною 5 дм<sup>3</sup> води отримана доза становить 15 мкг, тобто приблизно 6 % від дози харчового свинцю (250 мкг).

Основним джерелом надходження свинцю в водопровідну воду є сплави, які використовуються для з'єднання труб. У хлорованій воді вміст свинцю вищий, де металевий свинець окиснюється до йона  $Pb^{2+}$  аніоном оксохлората ( $ClO^-$ ), який утворюється в результаті гідролізу молекулярного хлору.

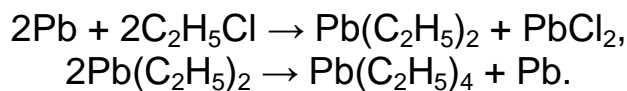
**Токсична дія свинцю** пов'язана, перш за все, з блокуванням сульфгідрильних груп білків, що призводить до пригнічення ферментів. Крім того, свинець проникає в нервові і м'язові клітини, утворюючи лактат, а потім фосфат, які створюють бар'єр для проникнення в клітини йонів кальцію. Наслідком отруєння свинцем є часті головні болі, втрата пам'яті, запаморочення, підвищена стомлюваність, ураження нервової системи і нирок.

Свинець здатний накопичуватися в кістковому скелеті,

замінюючи кальцій. Організм дорослої людини здатний засвоїти тільки 10 % свинцю, який надходить до нього, а дитячим організмом засвоюється близько 40 %. Дефіцит кальцію, заліза, міді, магнію призводить до збільшення ступеня всмоктування свинцю в кров. Пов'язують свинець пектини, які містяться в достатній кількості в апельсинових кірках.

Особливо отруйні водорозчинні та леткі сполуки, наприклад, **ацетат свинцю** ( $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ) і тетраетилсвинець.

**Тetraетилсвинець** (ТЕС) – безбарвна масляниста летюча рідина з густиною  $1,65 \text{ г/см}^3$ , температурою кипіння  $80 \text{ }^\circ\text{C}$  з розкладанням. ТЕС винайшов американський хімік-інженер Т. Міджлі в 1921 р. і впровадив на фірмі «General Motors», де його отримували при взаємодії хлористого етилу  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  і сплаву  $\text{PbNa}$  (вміст натрію близько 10 %):



Майже відразу у робочих цього виробництва стали з'являтися нестійка хода і порушення психіки, а в 1924 р. на одній погано вентильованій установці за кілька днів загинули п'ять робочих і ще тридцять п'ять стали інвалідами. Тільки починаючи з 1965 р. запеклу боротьбу за заборону ТЕС почав американський геофізик К. Паттерсон, який зібрав дані про збільшення вмісту свинцю в атмосфері і про накопичення його в організмах людей та довів необхідність заборони використання цієї речовини. Однак, тільки з 1976 р. почали поступово (протягом десяти років) витіснити паливо, яке містить ТЕС. У Китаї і Євросоюзі етилований бензин був заборонений лише з 1 січня 2000 р.

Останнім часом замість ТЕС використовують менш шкідливі високооктанові добавки, такі, як ферроцен або етанол, що також володіє досить високим октановим числом.

Свинець, його сполуки, а також пари розплавленого свинцю токсичні, за загально санітарними показниками 1 клас небезпеки. Прийняті на сьогодні гранично допустимі рівні свинцю:

- в атмосферному повітрі –  $0,003 \text{ мг/м}^3$ ,
- в воді –  $0,03 \text{ мг/дм}^3$ ,
- в ґрунті –  $20,0 \text{ мг/кг}$ .

В табл. 2.8 наведені заходи щодо захисту робітників, зайнятих на шкідливому виробництві з утилізації свинцю.

Таблиця 2.8 – Заходи захисту від шкідливих факторів при утилізації свинцю

Технологічні процеси	Шкідливі фактори	Заходи захисту
Конвеєри	Свинцева пилюка	Обладнати стрічковими конвеєрами; видаляти пил пиловідсмоктувачами
Демонтаж акумуляторів	Свинцева пилюка, кислотний туман	Витяжна і загальна вентиляція технолог. зони
Шахтні печі	Ливарні гази, тверді частинки (свинець, сурма),	Місцева і загальна вентиляція робочої зони; вживання необхідної кількості рідини.
Рафінування	Частинки свинцю, металів і флюсу,	Місцева і загальна вентиляція робочої зони; використання індивідуальних засобів захисту органів дихання
Розлив	Частинки свинцю, сплави металів	Місцева і загальна вентиляція технологічної зони

#### 2.5.5.2 КАДМІЙ ТА ЙОГО СПОЛУКИ

**Кадмій** (Cd) – м'який, ковкий, тягучий метал, який не має алотропних модифікацій. У хімічних сполуках зазвичай проявляє ступінь окиснення (+2). У вологому повітрі утворює плівку оксиду (CdO), яка захищає кадмій від подальшого окиснення. Розчини солей кадмію мають кислу реакцію. При додаванні до них лугів осідає гідроксид Cd(OH)<sub>2</sub>. Галогеніди кадмію добре розчинні у воді. Кадмій може утворювати комплексні сполуки.

**В земній корі** кадмій рідкісний, розсіяний елемент, він міститься в багатьох мінералах і завжди в мінералах цинку. Вміст Cd у ґрунті та природних водах коливається від  $10^{-8}$  до  $10^{-5}$ , тому сировиною для отримання його служать поліметалічні руди і концентрати кольорових металів (при отриманні цинку, міді і свинцю), де він акумулюється в проміжних продуктах.

**Отримують** кадмій пірометалургійним і гідрометалургійним способом, а також їх комбінацією. Зазвичай технологія отримання включає:

- вилуговування пульпи; поділ пульпи на кадмієвий розчин (який містить  $8 \cdot 10^{-10}$  г/дм<sup>3</sup> Cd) і тверді залишки металів-супутників (міді та ін.);
- осадження кадмію електролітичним методом або шляхом цементації цинковим пилом зі збагаченого розчину;
- переплавку і рафінування металу.

Для отримання металу особливої чистоти застосовують метод

зонного плавлення, вакуумну дистиляцію, ректифікацію, йонний обмін. У світі щорічно виробляється приблизно 17 тис. т кадмію, з яких 10 % повертається в переробку, решта потрапляє в біосферу.

**Застосовують** кадмій в ядерній енергетиці для виготовлення регулюючих, компенсаційних і аварійних стержнів атомних реакторів, в гальваностегії (антикорозійні і декоративні покриття). Він входить до складу ряду сплавів: для припоїв, при виготовленні підшипників, друкарських кліше, електродів зварювальних машин, а також легкоплавких, дорогоцінних (з золотом і сріблом) і ін. Використовується у виробництві напівпровідників, кадмій-нікелевих акумуляторів. Сполуки кадмію, які містять сірку, є компонентами багатьох люмінофорів. У ряді пігментів, каталізаторів, піротехнічних складів, стабілізаторів, лазерних матеріалів і т. д., також містяться сполуки кадмію.

**Мігрує** Cd, в товщі земної кори, зі струмом гарячих вод разом з іншими халькофільними елементами. Міграція кадмію в біосфері залежить від виду його сполучень і рН середовища – особливо рухливий при рН < 5.

**В повітря** кадмій надходить як в результаті вулканічних вивержень, так і шляхом вивільнення його з рослин. Щорічний викид кадмію в атмосферу оцінюється приблизно в 7 тис. т.

**У водоймах і морях**, розчинений кадмій осідає і накопичується в донних осадах, водні рослини і тварини вилучають і концентрують кадмій. В організмах молюсків і ракоподібних вміст кадмію зазвичай від  $10^{-5}$  до  $10^{-3}$ , а в рослинах – до  $10^{-4}$  маси сухої речовини. Явище біоаккумуляції відбувається як при наявності природних кількостей металу, так і антропогенних забруднень. Щорічне промислове скидання Cd у водойми США складає 410 т. У Балтійське море щорічно надходить 200 т кадмію, в тому числі 45 % потрапляє з повітря. При скиданні в водойми промислових стоків, очищених звичайними способами (наприклад осадження гідроксидів Cd), вміст кадмію збільшується в десятки разів. Особливо забруднені Cd води водойм і ґрунту в районах розміщення гірничо-металургійних комбінатів і підприємств з видобутку і переробки цинкової руди. Ефективність спеціального очищення стічних вод від Cd в середньому становить 91 %. Потрапляючи в водойми, сполуки кадмію накопичуються в мулі і гальмують процеси самоочищення.

**У ґрунті** кадмій на 70 % зв'язаний з ґрунтовими хімічними комплексами, доступними для засвоєння рослинами. Ґрунтова мікрофлора бере участь в утворенні Cd-органічних сполук. У ґрунт кадмій надходить також з мінеральними добривами (в 100 г суперфосфату міститься 720 мкг Cd). Забруднення повітря і поверхні ґрунту викликає кадмій, який міститься у вихлопних газах автомашин і сільгосптехніки. Встановлено, що в 25-30 м по обидва боки



автомагістралі на поверхні листя рослин виявляється в 2-3 рази більше Cd, ніж в контрольних районах. Перетворення кадмію в ґрунті зазвичай завершується протягом кількох днів, що залежить від хімічного складу, фізичних властивостей ґрунту і його форми. Тут кадмій накопичується в йонній формі, якщо ґрунтовий розчин кислий, або у вигляді нерозчинних гідроксидів і карбонатів, а може перебувати і в вигляді ціанідних або тартратних комплексних сполук.

**Антропогенний внесок** надходження кадмію в біосферу, за даними дослідників, приблизно в 3 рази вищий від надходження його природним шляхом. Виділяють дві групи антропогенних джерел:

- **локальні викиди**, які пов'язані з промисловими комплексами, що виробляють або використовують кадмій (гальванічні покриття);
- **дифузно розсіяні викиди** джерелами різної потужності, починаючи від теплових установок і двигунів внутрішнього згорання і закінчуючи мінеральними добривами і тютюновим димом.

Треба відзначити здатність листя тютюну накопичувати Cd, що визначає його вміст в тютюновому димі і в середовищі існування людини – одна сигарета міститься 2 нг Cd. Курці вдихають до 2 мкг Cd в день (за іншими даним – 12 мкг).

**Токсична дія** сполук кадмію на живі організми характеризує їх, як найнебезпечніші забруднювальні речовини навколишнього середовища (Cd більш токсичний ніж Pb). Вважають, що найважливішим механізмом токсичної дії Cd є блокування ферментів. Рівень токсичності сполук Cd залежить від їх типу, розчинності, а також від наявності в речовині інших біологічно активних елементів. Токсичний ефект тим вище, чим вище кількість вільних йонів Cd<sup>2+</sup>. Встановлено також, що деякі метали (цинк, селен, нікель) модифікують токсичні ефекти кадмію, очевидно в результаті конкуренції за зв'язування з певними біологічними субстратами. У комбінації кадмію з іншими металами може спостерігатися антагонізм, синергізм або адитивна дія. Недостатня кількість в організмі Ca, Zn, Se, Cr, Fe, а також білків і вітамінів збільшує токсичність сполук Cd. Експерти відзначають, якщо в волоссі населення вміст кадмію перевищує 2 мкг/г, можна припустити, що в даній місцевості склалася несприятлива екологічна обстановка по Cd.

Кадмій та його сполуки отруйні – перший клас небезпеки, канцерогени. Прийняті на сьогодні орієнтовно допустимі концентрації кадмію і його неорганічних сполук:

- в робочій зоні ПДКр.з = 0,05 / 0,01 мг/м<sup>3</sup>;
- для водойм ПДКв = 0,001 мг/дм<sup>3</sup>;
- для рибогосподарських водойм ПДКв.р = 0,005 мг/дм<sup>3</sup>.

Фахівці вважають, що нормування вмісту кадмію у воді слід проводити з урахуванням її жорсткості. Наприклад, документи Агентства з охорони навколишнього середовища США, встановлюють верхню межу рівня Cd в прісноводних екосистемах для лососевих і деяких інших порід цінних риб в м'яких водах  $0,4 \text{ мкг/дм}^3$ , в жорстких  $1,2 \text{ мкг/дм}^3$ ; для інших, менш чутливих гідробіонтів відповідно 4 і  $12 \text{ мкг/дм}^3$ .

Взагалі за кордоном лімітування кадмію в різних об'єктах менш жорстке:

- для робочої зони – в Швеції ПДКр.з =  $0,05 \text{ мг/м}^3$ , в Фінляндії –  $0,02 \text{ мг/м}^3$ ;
- для димів, що викидаються в атмосферу, в США запропонована ГДК =  $0,1 \text{ мкг/м}^3$ ;
- для водойм в США ПДКв =  $0,01 \text{ мг/дм}^3$ ;
- для промислових стічних вод в Німеччині –  $0,2 \text{ мг/дм}^3$ ;
- для стічних вод поліграфічних підприємств в США (штат Нью-Йорк) становить  $0,3 \text{ мг/дм}^3$ , в Японії –  $0,05 \text{ мг/дм}^3$ .
- для ґрунтів в Німеччині ГДК =  $3 \text{ мг/кг}$ , для сухого компосту –  $2 \text{ мг/кг}$ ,

Знизити вплив кадмію на здоров'я населення можна шляхом вирішення наступних завдань:

- 1) організація точного та оперативного контролю викидів кадмію в атмосферу і воду;
- 2) простежування ланцюгів міграції кадмію від джерел до людини;
- 3) налагодження широкого і дієвого контролю (на різних рівнях, аж до побутового) вмісту кадмію в продуктах харчування, воді та напоях.
- 4) проведення вибірових, а потім і масових обстежень населення на вміст кадмію в організмі.

#### 2.5.5.3 МИШ'ЯК І ЙОГО СПОЛУКИ

**Миш'як** (As) – металоїд, елемент, який володіє як металевими, так і неметалевими властивостями. Відомо кілька алотропних модифікацій, найбільш стійка в звичайних умовах  $\alpha$ -форма – це так званий металевий, або сірий миш'як. As є типовим халькофільним елементом (тобто накопичується в сульфідних осадах), зустрічається самородний миш'як, який містить домішки Fe, Cu, Sb, Bi.

**Природні сполуки миш'яку**, включають близько 200 мінералів. Основним за вмістом As (46-72 %) є арсенопірит ( $\text{FeAsS}$ ), який зустрічається в золотоносних кварцових жилах і поліметалічних рудах. Вміст миш'яку в різних породах наступний:

- в вивержених вулканічних породах близько 2 мг/кг,
- в пісковиках і вапняках від < 1 до 20 мг/кг,
- в фосфатних і глинистих породах, 200-900 мг/кг,
- в вугіллі США 1-10 мг/кг,
- в вугіллі китайської провінції Чжуджоу – 100-9000 мг/кг.

**З основних хімічних властивостей** миш'яку можна відзначити наступні. Миш'як не розчиняється у воді і органічних розчинниках. У сполуках проявляє ступені окиснення (-3), (+3) і (+5). Реагує з концентрованими кислотами і лугами. Найбільш важливі сполуки As з киснем: миш'яковистий ангідрид ( $As_2O_3$ ) і миш'яковий ангідрид ( $As_2O_5$ ). Чимало сполук миш'яку розчинні у воді або можуть перейти в розчин під дією шлункового соку. Крім того, миш'як утворює сполуки з металами (арсеніди міді, селену, свинцю, телуру та ін.), Солі кислот миш'яку: арсенати ( $AsO_4$ )<sup>3-</sup> арсеніти ( $AsO_3$ )<sup>3-</sup>, метаарсеніти ( $AsO_2$ )<sup>-</sup>, гідроарсеніти ( $HAsO_4$ )<sup>2-</sup> а також солі органічних кислот миш'яку диметиларсінової –  $C_2H_7AsO_2$  (какоділова кислота) і ін.

**Світове виробництво As** та його сполук, за даними на початок 80-х рр. ХХ ст., оцінювалось в 44 тис. т/рік. Металевий миш'як використовують головним чином для виробництва деяких антифрикційних і друкарських сплавів. Арсенати і арсеніти кальцію, марганцю, міді, натрію, свинцю, цинку використовуються в якості інсектицидів. В кінці минулого століття потреба в миш'якові зросла в зв'язку з більш широким застосуванням його сполук в якості консерванту деревини. Наприклад, в США в 1990 р. витрачено на цю мету 70 % всього використаного As, на виробництво сільськогосподарських хімікатів 22 %, легкоплавкого скла 4 %, сплавів кольорових металів (в основному з міддю і свинцем) 2 %, на інші цілі (включаючи використання надчистого миш'яку і арсеніду галію у виробництві напівпровідників) 2 %.

**Надходження миш'яку в атмосферу** відбувається в природних умовах при низькотемпературній сублімації, виверженні вулканів, вітрової ерозії ґрунту, випаровуванні з поверхні води. Природне забруднення атмосферного повітря становить 60 % від сумарного припливу миш'яку в атмосферу, яке за оцінками в кінці 80-х рр. минулого століття, склало близько 74,5 тис. т/рік. За офіційною оцінкою, даною в 2000 р. Європейською Комісією, типові фонові концентрації миш'яку в атмосфері становлять:

- в сільських зонах 0,2-1,5 нг/м<sup>3</sup>,
- в урбанізованих – 0,5-3 нг/м<sup>3</sup>,
- в промислових – < 50 нг/м<sup>3</sup>.

**У Світовому океані** концентрація As становить 1-2 мкг/дм<sup>3</sup>, в незабруднених поверхневих і підземних водах 1-10 мкг/дм<sup>3</sup>, в зонах сульфідної мінералізації до 1000-5000 мкг/дм<sup>3</sup>. В добре аерованій воді переважає арсенати, в застійній – арсеніти.

Фахівці відносять питання про вміст As в ґрунтових водах до проблеми світового масштабу. Так, за даними за 1990 р., 43 % населення планети користувалися питною водою низької якості. Є три основних типи геологічних умов, що призводять до підвищення концентрації As в підземних водах:

- водоносні шари утворені породами, багатими на As;
- водоносні шари містять осадові породи, покриті гідроксидом заліза, звідки миш'як мобілізується і просочується у води, які мають відновлювальні умови;
- водоносні шари збагачені As через високі швидкості випаровування в «аридних» зонах, що призводить до підвищення концентрації в воді лужних і лужноземельних металів і прискореної мобілізації миш'яку при  $\text{pH} > 8,5$ .

**Вміст в ґрунті** в значній мірі залежить від ступеня окиснення миш'яку, де він накопичується в орному шарі, так як легко фіксується її компонентами: глинистими частинками, фосфатним гелем, гумусом і кальцієм. У рівнинних ґрунтах миш'як міститься в межах  $10^{-4} - 10^{-3} \%$ , в підзолистому ґрунті – в межах  $(1-2,7) \cdot 10^{-4} \%$ . Фонові рівні вмісту миш'яку у верхніх шарах ґрунтів невеликі: від десятих часток до 95 мг/кг. Дослідженнями встановлено, що в ґрунтах 60 % миш'яку припадає на арсенати, 20 % – на сульфіди і сульфосоли, 20 % – на арсеніди, арсеніти, оксиди, силікати і елементарний As. Рухливість і міграція миш'яку в товщу ґрунтів залежить від його хімічної форми, типу ґрунту і від рН. У сильно адсорбуючих ґрунтах на рухливість і на співвідношення між хімічними формами As впливають вміст органічного вуглецю і ґрунтові мікроорганізми. В ґрунтах з окиснювальними умовами As знаходиться в формі арсенатів, в відновлювальних – арсеніти.

Основними **техногенними джерелами** надходження миш'яку в навколишнє середовище у глобальних масштабах є виплавка кольорових металів і виробництво енергії при спалюванні викопних палив. Однак співвідношення між цими джерелами різне в різних регіонах. За оцінкою директорату ЄС з питань навколишнього середовища, в 1990 році країни-учасниці викидали в атмосферу 575 т As в рік, з них 492 т – при спалюванні вугілля і нафти. У газах заводів, які виробляють миш'як з руд, після електрофільтрів міститься від 0,02 до 0,25 г/м<sup>3</sup> As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, що становить годинний викид останнього від 0,4 до 1,5 кг. У разі відсутності на заводах пристроїв, які уловлюють сполуки миш'яку, в атмосферу може викидатися до 12 кг/годину As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Трансформація As в біосфері** відбувається головним чином в ґрунті, в донних відкладах, в рослинах і тваринах і в океанічних зонах біологічної активності. Найбільш важливими процесами трансформації є біовідновлення і біометилування. Вони призводять до

утворення елементоорганічних сполук, які досить стабільні для транспорту в атмосфері і воді, але окиснення і бактеріальне деметилування можуть знову утворити неорганічні форми As. Таким чином, речовини, які виникають в результаті окиснювально-відновних взаємоперетворень між арсенітом і арсенатом, відновлення і метилування As і біосинтезу органічних сполук миш'яку, утворюють біогеохімічний цикл, який супроводжується також біоаккумуляцією As. Інформативним індикатором забруднення ґрунту є підвищений вміст As в земляних хробаках.

За **токсичної дії** миш'як і його сполук можна розташувати в зростаючому ряду:

Елементарний As → органічні сполуки As → сполуки As(III) →  
→ сполуки As(V).

Зі збільшенням розчинності сполук As зростає їх токсичність. Первинним механізмом токсичності арсеніта ( $\text{AsO}_3$ )<sup>3-</sup> вважається зв'язування сульфгідрильної групи (SH-груп) білків, а арсенату ( $\text{AsO}_4$ )<sup>3-</sup> гальмування окисного фосфорилування в результаті конкуренції з фосфатом. Тому підвищене постачання організмів фосфором знижує токсичність арсенатів.

**Гігієнічні нормативи** для неорганічних сполук миш'яку (в перерахунку на As):

а) при вмісті миш'яку менше 40 %

ГДКр.з. = 0,04 / 0,01 мг/м<sup>3</sup>;

б) при вмісті миш'яку більше 40 %

ГДКр.з. = 0,04 / 0,01 мг/м<sup>3</sup>,

ГДКа.в. = – / 0,0003 мг/м<sup>3</sup>.

При поєднаній присутності в атмосферному повітрі мають ефект сумачії: оксид As (III) і ацетат свинцю; оксид As (III) і германій:

○ ГДКв = 0,01 мг/дм<sup>3</sup>,

○ ГДКриб = 0,05 мг/дм<sup>3</sup>

○ ГДКриб (для морської води) = 0,01 мг/дм<sup>3</sup>,

○ ГДКв (питної) = 0,05 мг/дм<sup>3</sup>,

○ ГДКг' = 2 мг/кг (з урахуванням фону Кларка).

У США гігієнічні нормативи для повітря робочих приміщень межі допустимої експозиції встановлені як середньозважені за часом (TWA): за металевим (елементним) As і за неорганічним сполукам As (включаючи ацетат-метаарсеніт міді, але за винятком арсину) – 0,01 мг/м<sup>3</sup> (в перерахунку на As). Однак NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health – Національний інститут охорони праці – федеральна організація в США, яка відповідає за проведення досліджень та вироблення рекомендацій для запобігання профзахворювань і нещасних випадків у виробничих умовах) для всіх

неорганічних сполук As рекомендував  $0,002 \text{ мг/м}^3$  навіть при 15-хвилинній експозиції.

Європейське бюро ВООЗ (WHO) вважає, що для атмосферного повітря населених місць безпечна концентрація As встановлена бути не може.

**Заходи профілактики** в умовах виробництв, пов'язаних з впливом As на робочих, повинні бути спрямовані на зниження концентрації шкідливих речовин до рівня ГДК і механізовані всі процеси, пов'язані з виділенням пилу. Вивантаження пилу з очисних пристроїв і її транспортування повинні виключати пилоутворення. Невід'ємною частиною обладнання повинні бути вкриття і відсмоктувачі, конструкція яких забезпечувала б зручність їх обслуговування та ремонту. Важлива роль відводиться контролю за вмістом миш'яку в повітрі.

Необхідно не тільки стежити за повітряним середовищем, а й виключати можливість потрапляння шкідливих речовин в організм людини через забруднений одяг, руки, з тютюном і т. д.

Для попередження отруєнь арсином необхідно стежити за тим, щоб промислові процеси, які супроводжуються виділенням водню, проводилися за відсутності сполук As. Працюючі повинні бути ознайомлені з можливими випадками утворення арсину при виконанні операцій, пов'язаних із застосуванням, зберіганням або присутністю миш'яку в якості домішки.

Охорона повітряного басейну, водойм і ґрунтів від забруднення викидами, стоками і відходами, що містять As, здійснюється відповідно до загальних принципів захисту навколишнього середовища.

#### 2.5.6 СТІЙКІ ОРГАНІЧНІ ЗАБРУДНЮВАЛЬНІ РЕЧОВИНИ (СОЗ)

Як вже зазначено вище, однією з глобальних екологічних проблем є забруднення біосфери **стійкими органічними забруднювальними речовинами (СОЗ)**. До цієї групи належать органічні речовини, для яких характерні наступні властивості: токсичність, тривалий період напіврозпаду, здатність до біоаккумуляції, схильність до транскордонного переносу.

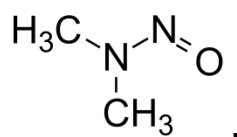
##### 2.5.6.1 НІТРОЗАМІНИ

**Нітрозаміни** ( $R_1R_2N-N=O$ ) – найбільш поширений клас СЕТ які володіють вираженою токсичністю, мутагенними властивостями а також широким спектром канцерогенної дії і можуть викликати утворення пухлин печінки, нирок, шлунка, стравоходу, легенів, сечового міхура, трахеї, гортані, носової порожнини.

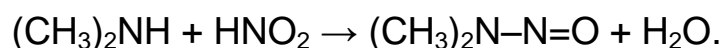
Перші відомості про наявність нітрозамінів в овочах відносяться

до 1964 р. З появою газо-рідинної хроматографії (ГРХ) нітрозаміни, які утворюються при взаємодії нітратів і нітритів з амінами, амінокислотами і білками, були виявлені в ковбасі копченої, сухий і саямі, смаженому беконі, шинці, копчених оселедцях, сирі, молоці, борошні, пшениці, грибах.

Нітрозаміни стабільні, не розщеплюються розчинами лугів і розбавлених кислот і майже не піддаються руйнівній дії розсіяного світла. Ці властивості обумовлюють їх тривалу присутність в біосфері. В повітрі присутність нітрозамінів пов'язана з промисловими викидами і обумовлена їх утворенням з вторинних амінів і оксидів азоту. Найбільш токсичним є **диметилнітрозамін**



який утворюється в процесі кулінарної обробки продуктів за схемою:



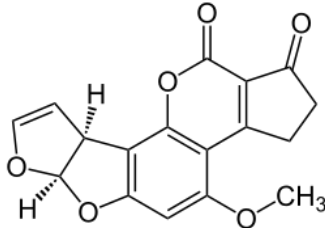
З хімічної точки зору, реакції перетворення нітрозамінів в організмі є процеси окисного гідроксилювання і розщеплення гідроксиалкільних похідних, які утворилися у попередньому процесі. Гідроксильна група може включатися в різні положення, наприклад,  $\alpha$ -,  $\beta$ - і  $\omega$ -положення алкільних радикалів нітрозаміни. У ендogenous синтезі нітрозамінів важливу роль відіграють мікроорганізми, які перетворюють нітрати в нітрити, різні азотовмісні речовини. Дія нітрозамінів на організм обумовлена реакцією алкілування дезоксирибонуклеїнової кислоти (ДНК) продуктами їх метаболізму, що веде до порушення функціонування генома клітини. Вважається, що для виникнення пухлин і мутагенних ефектів істотним є алкілування гуаніну ДНК, що веде до порушення передачі генетичної інформації. За результатами визначення дози нітрозаміну, що викликає утворення 50 % пухлин у тварин, розраховують відносну **канцерогенну активність**. ЛД<sub>50</sub> диметил-нітрозаміну становить 37 мг/кг (миші, перорально).

Для попередження виникнення нітрозамінів в сільськогосподарській продукції важливе значення мають умови зберігання і транспортування їх, які б запобігали перетворенню нітратів у нітрити. Встановлено залежність концентрації нітратів в овочах від умов їх зберігання. При постійній температурі і вологості повітря, посиленою вентиляцією приміщення, де зберігається продукція, через 8 місяців вміст нітратів становить приблизно 40-50 % від початкової кількості.

## 2.5.6.2 АФЛАТОКСИНИ

**Афлатоксини** (мікотоксини) – CO<sub>3</sub>, що утворюються грибами, які ростуть на зернах, насінні і плодах рослин з високим вмістом олії.

Виділено близько 250 видів цвілевих грибів з кормів і продуктів харчування, які продукують приблизно 120 мікотоксинів. Сімейство афлатоксинів включає чотири основні групи (B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, G<sub>1</sub>, G<sub>2</sub>) і близько десяти їх метаболітів (M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, B<sub>2a</sub>, G<sub>2a</sub>, GM<sub>1</sub>, P<sub>1</sub>, Q<sub>1</sub> і ін.). Афлатоксини мають досить складні формули, наприклад, хімічна структура афлатоксинів групи B<sub>1</sub> записується так:



У **природних умовах** афлатоксини виявляються в горіхах (особливо арахісі), кукурудзі, насінні бавовнику і олійних культур, пшениці, ячмені, зернах какао і кави. Афлатоксини утворюються в залежаних зборах чаю, скошеної трави, в молоці тварин, які вживали інфікований корм. Афлатоксини практично не руйнуються в процесі звичайної кулінарної і технологічної обробки забруднених харчових продуктів. Так метаболіти M, виявлені як в незбираному, так і в сухому молоці, і навіть в молочних продуктах, які зазнали технологічної обробки (пастеризації, стерилізації, приготованому сири, йогурті, сири і ін.).

З біологічної точки зору мікотоксини виконують в обміні речовин мікроскопічних грибів функції, спрямовані на виживання і конкурентоспроможність в різних екологічних нішах. Небезпека мікотоксинів полягає в тому, що вони володіють токсичним ефектом в надзвичайно малих кількостях і здатні дифундувати в об'єм продукту.

Афлатоксини або їх активні метаболіти, порушуючи проникність плазматичних мембран, діють на всі компоненти клітини:

- в ядрах вони зв'язуються з ДНК, інгібують фермент, який здійснює синтез матричної РНК, і тим самим придушує процес транскрипції;
- в мітохондріях афлатоксини викликають підвищення проникності мембран, порушують функціонування системи транспорту електронів, викликаючи тим самим енергетичний голод клітини;
- в ендоплазматичній ретикулумі під впливом афлатоксинов спостерігаються патологічні зміни: відзначене зниження білкового синтезу, порушується регуляція синтезу тригліцеридів, фосфоліпідів і холестерину;
- надають пряму дію на лізосоми, що призводить до



пошкодження їх мембран і вивільненню активних гідролітичних ферментів, які, в свою чергу, розщеплюють клітинні компоненти.

Всі перераховані вище порушення призводять до так званого метаболічного хаосу і загибелі клітини. Доказом реальної небезпеки афлатоксинів на здоров'я людини є виявлена кореляція між частотою і рівнем забруднення харчових продуктів афлатоксинами і частотою первинного раку печінки серед населення.

За даними ВООЗ (Всесвітня організація охорони здоров'я, заснована 194 державами в 1948 р. зі штаб-квартирою в Женеві (Швейцарія), головною функцією якої є вирішенні міжнародних проблем охорони здоров'я населення Землі), людина при сприятливій гігієнічній ситуації споживає з добовим раціоном до 0,19 мкг афлатоксинів. Прийнято наступні санітарно-гігієнічні нормативи по афлатоксинам:

- ГДК афлатоксину В, для всіх харчових продуктів, крім молока, становить – 5 мкг/кг;
- для молока і молочних продуктів – 1 мкг/кг (для афлатоксину М<sub>1</sub> – 0,5 мкг / кг);
- допустима добова доза (ДСД) – 0,005-0,01 мкг/кг маси тіла.

Висока токсичність і канцерогенність афлатоксинів, а також виявлення їх в основних харчових продуктах у всьому світі призвело до необхідності розробки ефективних методів детоксикації сировини, харчових продуктів та кормів. Весь комплекс заходів з детоксикації афлатоксинів рекомендований ВООЗ включає три методи:

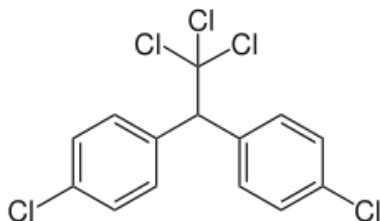
- механічний – пов'язаний з відділенням забрудненої сировини вручну або за допомогою електронно-колориметричних сортувальників;
- фізичний – заснований на досить жорсткій термічній обробці матеріалу (наприклад, в автоклаві), а також ультрафіолетовому опроміненні і озонуванні;
- хімічний – передбачає обробку матеріалу сильними окиснювачами.

На жаль, кожен метод має свої недоліки – застосування механічних і фізичних методів не дає високого ефекту, а хімічні методи призводять до руйнування не тільки афлатоксинів, але і корисних елементів харчових продуктів, порушують їх всмоктування.

### 2.5.6.3 ХЛОРОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ (ХОС)

**Хлорорганічні сполуки** – галоїдпохідні поліциклічних вуглеводнів і вуглеводнів аліфатичного ряду. Раніше широко застосовувалися в якості **пестицидів**: ліндан, альдрин, гептахлор, ДДТ і ін.

У 1939 році доктор Пауль Мюллер, співробітник швейцарської хімічної компанії «Geigy» (зараз «Sandoz»), виявив особливі інсектицидні властивості речовини:



Дихлордифенілтрихлорметилметан (ДДТ),

яка була синтезована ще в 1874 р. німецьким студентом – хіміком Отмаром Цейдлером. В 1948 р. Мюллер за синтез речовин подібних ДДТ одержав Нобелівську премію. Завдяки простоті отримання і високій ефективності проти більшості комах, ці препарати протягом короткого часу отримали велику популярність і поширення по всьому світу. Під час Великої Вітчизняної війни завдяки застосуванню ДДТ були зупинені багато епідемій. Наприклад, вважають, що понад 1 млрд людей завдяки цьому препарату були позбавлені від малярії.

З 1947 року, коли активно запрацювали заводи з виробництва ХОС, їх було випущено 3,63 млн т з вмістом хлору 50-73 %. За оцінками, з 1950 по 2000 роки в світі було вироблено близько 600 тис. т ліндану, переважна більшість з якого було використано в сільському господарстві. Гексахлорциклогексан (ГХЦГ – вперше отримав Майкл Фарадей ще в 1825 р.) до сих пір займає друге місце після ДДТ за масштабом застосування і виробництва.

Згодом з'ясувалось, що ДДТ та інші хлорорганічні препарати здатні долати довгі харчові ланцюжки і можуть зберігатися в природних об'єктах протягом багатьох років, що послужило приводом для різкого скорочення використання хлорорганічних сполук по всьому світу.

ХОС вражають печінку, ендокринну систему і блокують мембранну проникність клітин, мають кумулятивні властивості з віддаленими наслідками. Містяться в різних об'єктах і продуктах сільського господарства. ХОС накопичуються в продуктах харчування по мірі їх переробки і не руйнуються в процесах кулінарної обробки. Наприклад, сухарі і сухофрукти можуть мати небезпечні концентрації ХОС.

ХОС стабільні **в ґрунті і воді**, переносяться на великі відстані потоками повітря, води і організмами. Це зумовлює забруднення водних об'єктів як шляхом їх осадження з атмосфери, так і поверхневого стоку з полів, оброблених пестицидами.

Дослідженнями було доказано, що ХОС виявляються практично

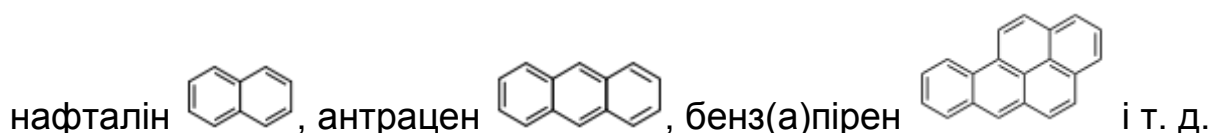
у всіх організмах, які живуть у воді і на суші. Це послужило причиною того, що в кінці 70-х – початку 80-х рр. минулого сторіччя розвинені промислові країни ввели обмеження виробництва або повну заборону використання деяких ХОС. Однак в цілому по світу споживання, наприклад ліндану і ДДТ, не зменшилось, тому що в країнах Азії, Африки і Латинської Америки були змушені застосовувати їх для боротьби зі збудниками малярії та інших небезпечних хвороб.

Для людини і теплокровних ХОС мають виражену і різко виражену здатність до матеріальної кумуляції (I і II групи гігієнічної класифікації). **Порогові дози** в хронічних досліджах не перевищують 50 мг на 1 кг їжі. Повторне попадання малої кількості цих препаратів в організм сприяє розвитку хронічного отруєння, що обмежує можливість використання цих речовин. Граничнодопустимі концентрації ХОС досить жорсткі, наприклад, для гептахлора 0,01 мг/м<sup>3</sup>. Наявність гептахлора в харчових продуктах не допускається; в воді водойм не повинно бути більше 0,05 мг/дм<sup>3</sup>. Існує обмеження вмісту забруднюючих домішок в гептахлорі, в тому числі гексахлорциклопентадієн, до 2 %. Тривалість одноразової роботи не більше 4 годин на день, а відновлення роботи на площах, оброблених гептахлором, не раніше, ніж через 2 тижні.

У нашій країні в 1970 році було прийнято рішення вилучити високотоксичні інсектициди з асортименту пестицидів, які застосовували на фуражних та продовольчих культурах. Однак в сільському господарстві та для боротьби з переносниками інфекційних захворювань їх продовжували застосовувати аж до 1975 р. У 1998 р., за пропозицією ООН в рамках програми з охорони навколишнього середовища була прийнята конвенція, яка обмежила торгівлю небезпечними речовинами і пестицидами типу ДДТ. У новому міжнародному договорі взяли участь 95 країн. В цей же час, в перелік токсикантів, обов'язкових для контролю в навколишньому середовищі, були включені ДДТ і ГХЦГ.

#### 2.5.6.4 ПОЛІЦИКЛІЧНІ АРОМАТИЧНІ ВУГЛЕВОДНІ (ПАВ)

**Поліциклічні ароматичні вуглеводні** – органічні сполуки, що складаються з двох і більше конденсованих бензольних кілець:



ПАВ мають високу біологічну (канцерогенну і мутагенну) активність, порушують ембріогенез, зумовлюють вроджені каліцтва у людей і тварин.

Деякі **ПАВ** використовуються в медицині, для виробництва фарб, пластиків і пестицидів. Нафталін відомий як засіб від молі, використовується при виробництві барвників, вибухових речовин, пластиків, мастил і засобів від молі. Антрацен використовується в фарбах, інсектицидах і засобах для захисної обробки деревини.

**ПАВ надходять в організм** з копченими продуктами або з їжею, приготованою на деревному вугіллі (наприклад, барбекю). Близько 0,16 мкг ПАВ в день надходить в організм із зовнішнім повітрям, і 0,006 мкг з питною водою. Наприклад, бенз(а)пірен потрапляє в організм людини з такими харчовими продуктами, в яких існування канцерогенних вуглеводнів до теперішнього часу не передбачалось: в хлібі, овочах, фруктах, рослинних маслах, а також їх містить обсмажена кава.

**При попаданні в організм** поліциклічні вуглеводні під дією ферментів утворюють епоксисполуки, які реагують з гуаніном, що перешкоджає синтезу ДНК, викликає порушення або призводить до виникнення мутацій, які сприяють розвитку ракових захворювань, в тому числі таких видів раку, як карциноми і саркоми. За канцерогенністю поліциклічні ароматичні вуглеводні ділять на три основні групи:

- 1) найбільш активні канцерогени – бенз(а)пірен, дибензил(а, h)антрацен, дибензил(а, i)пірен;
- 2) помірно активні канцерогени – бенз(h)флуорантен;
- 3) менш активні канцерогени – бенз(e)пірен, бенз(а)антроцен, дібензіл(а, c)антрацен, хрізен і ін.

ПАВ присутні в повітрі, ґрунті та воді.

**Утворення і надходження** ПАВ в навколишнє середовище пов'язане з високотемпературними процесами, які протікають в природі – лісові пожежі, вулканічна діяльність і антропогенними факторами – спалювання палива, транспортні вихлопи і т.п.

Забруднення ґрунту бенз(а)піреном є індикатором загального забруднення навколишнього середовища внаслідок зростаючого забруднення атмосферного повітря. Накопичений в ґрунті бенз(а)пірен може переходити з коренів в рослини, тобто рослини забруднюються не тільки з пилом, який осаджувався з повітря але і через ґрунт. Концентрація його в ґрунті різних країн змінюється від 0,5 до  $10^6$  мкг/кг. У воді в залежності від забруднення знайдені різні концентрації бенз(а)пірену: в ґрунтовій – 1-10 мкг/дм<sup>3</sup>, у річковій і озерній 10-25 мкг/дм<sup>3</sup>, в поверхневої – 25-100 мкг/дм<sup>3</sup>.

ГДК бенз(а)пірену в атмосферному повітрі – 0,1 мкг/100 м<sup>3</sup>, у воді водойм – 0,005 мг/дм<sup>3</sup>, в ґрунті – 0,2 мг/кг.

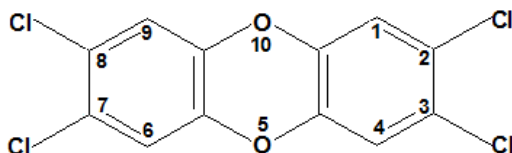
З огляду на те, що майже половина всіх злоякісних пухлин у людей локалізується в шлунково-кишковому тракті, негативну роль забрудненої канцерогенами харчової продукції важко переоцінити.

Для максимального зниження вмісту канцерогенів в їжі основні зусилля повинні бути спрямовані на створення таких технологічних прийомів зберігання і переробки харчової сировини, які б попереджали утворенню канцерогенів в продуктах харчування або виключали забруднення ними.

#### 2.5.6.5 ДІОКСИНИ

**Діоксини** – хлорпохідні ароматичних сполук. Назва «діоксини» часто використовується для сімейства структурно і хімічно пов'язаних поліхлорованих дибензо-пара-діоксинів (ПХДД) і поліхлорованих дибензофуранів (ПХДФ). Деякі діоксіноподібні поліхлоровані біфеніли (ПХБ) зі схожими токсичними властивостями також входять в поняття «діоксини». Цю групу ксенобіотиків з кумулятивними властивостями та мутагенною, імунодепресантною, канцерогенною та ембріотоксичною дією, останнім часом розглядають як найбільш небезпечні з СОЗ.

Згідно даних, наведених в хімічній енциклопедії: діоксини безбарвні кристали без запаху; температура плавлення 320-325 °С (не розкладаються до 750 °С); розчинність в воді близько 0,001 %, в ацетоні 0,2 %, в ароматичних вуглеводнях до 15 %. Хімічно інертні, період розкладання в ґрунті на 50 % від 6 місяців до 1 року. Виявлено 419 типів сполук, які відносяться до діоксинів, але лише 30 з них мають значну токсичність, а самими токсичними є ТХДД – гетероцикли, в яких два атоми кисню пов'язані двома етиленовими містками:



Структурна формула одного з найбільш токсичних діоксинів – 2,3,7,8-тетрахлордibenзо-пара-діоксин (ТХДД)

**Діоксини утворюються**, головним чином, в результаті промислових процесів, але можуть також утворюватися і в результаті природних процесів, таких як виверження вулканів і лісові пожежі. Вони є побічними продуктами цілого ряду виробничих процесів, включаючи: відходи плавлення в металургійній промисловості; відбілювання в целюлозно-паперовій промисловості з використанням хлору; виробництва деяких гербіцидів і пестицидів; вихлопні газы двигунів внутрішнього згорання та ін.

Основними джерелами викидів діоксину в навколишнє середовище часто є неконтрольовані сміттєспалювальні установки (для твердих і лікарняних відходів) через неповне спалювання відходів. У всьому світі є великі запаси відпрацьованих промислових

масел на основі ПХБ, багато з яких містять високі рівні ПХДФ. Тривале зберігання і неналежна утилізація цих матеріалів може призводити до викидів діоксину в навколишнє середовище і забруднення харчових продуктів людей і тварин. Наприклад, у 1999 р. високі рівні діоксину були виявлені в домашній свинині, птиці та яйцях з Бельгії. Джерелом був корм для тварин, забруднений в результаті несанкціонованої утилізації відпрацьованих промислових масел на основі ПХБ.

Незважаючи на локальне утворення діоксинів, їх поширення в навколишньому середовищі носить глобальний характер. Діоксини можна виявити в будь-якій частині світу практично в будь-якому середовищі. Найвищі рівні цих сполук виявляються в ґрунтах, осадових відкладеннях і харчових продуктах, особливо в молочних продуктах, м'ясі, рибі і молюсках. Значні рівні виявляються в воді, повітрі і рослинах. Деякі випадки забруднення діоксинами мали для держав великі економічні наслідки. Так, в кінці 2008 року Ірландія зняла з продажу багато тонн свинини і продуктів зі свинини, так як у взятих зразках свинячого м'яса були виявлені рівні діоксинів, що перевищували безпечні у 200 разів. Джерелом забруднення, як показало розслідування, були заражені корми.

Діоксини – високотоксичні речовини, які володіють різнобічною фізіологічною активністю: подразнюють шкіру (мінімальна доза  $3 \cdot 10^{-4}$  мг/кг); виявляють тератогенний, мутагенний, канцерогенний вплив на людей та тварин. Здатні накопичуватись в організмах,  $LD_{50} = 0,07$  мг/кг (мавпи-самці, перорально). Вражають печінку, викликають захворювання вірусним гепатитом, геморагічною лихоманкою і різноманітними кишковими інфекціями, поширені в районах розташування хімічних підприємств, які виробляють хлорорганічні речовини. У (табл. 2.9) наведено нормативи вмісту діоксину в об'єктах навколишнього середовища в різних країнах.

Встановлене, що 80 % діоксину потрапляють в організм людини з їжею, 10 % – з водою, 10 % – повітряним шляхом та через ґрунт. Останнє пояснюється високою адгезійною спроможністю їх до ґрунту, частинок золи і донних відкладень, що сприяє накопиченню і міграції діоксинів у вигляді комплексів з органічними речовинами і надходженню їх в повітря, воду і харчові продукти. Ефективними накопичувачами діоксинів є риби і дійні корови.

Найкращим **шляхом запобігання** або зниження рівня впливу діоксинів на людей є вжиття заходів, орієнтованих на джерело, наприклад, строгий контроль промислових процесів для максимально можливого зниження рівня надходження діоксинів.

Це є обов'язком національних урядів. Комісія «Кодекс Аліментаріус» прийняла в 2001 р. Кодекс практики щодо заходів, орієнтованих на джерело, для зменшення забруднення харчових продуктів хімікатами (CAC/RCP 49-2001) і в 2006 році був прийнятий

Кодекс практики для запобігання і зниження рівня забруднення харчових продуктів і кормів діоксинами і діоксиноподібних ПХБ (CAC/RCP 62-2006).

Таблиця 2.9 – Нормативи вмісту діоксинів в об'єктах навколишнього середовища в різних країнах

Об'єкти навколишнього середовища, (одиниці виміру)	СРСР/СНГ	США	Германія	Італія
Атмосферне повітря населених місць (пг/м <sup>3</sup> )	0,5	0,02	–	0,04
Повітря робочих приміщень (пг/м <sup>3</sup> )	–	0,13	–	0,12
Вода (пг/дм <sup>3</sup> )	1,0	0,013	0,01	0,05
Ґрунт сільськогосподарських угідь (нг/кг)	–	27	5	10
Ґрунт, що не обробляється як сільськогосподарський (нг/кг)	–	1000	–	50
Харчові продукти (нг/кг)	–	0,001	–	–
Молоко (в перерахунку на жир) (нг/кг)	5,2	–	1,4	–
Риба (в перерахунку на жир) (нг/кг)	88	–	–	–

Національні уряди повинні контролювати безпеку харчових продуктів і вживати заходи для охорони здоров'я населення. У разі підозри на забруднення країни повинні мати плани дій в надзвичайних обставинах для виявлення, затримання і утилізації забруднених кормів і харчових продуктів. Населення, що піддалося впливу, необхідно обстежити з точки зору рівня впливу (наприклад, виміряти рівень забруднювачів в крові або материнському молоці) і його наслідків (наприклад, встановити клінічне спостереження для виявлення ознак поганого стану здоров'я).

Ефективне знешкодження діоксинів (на 99,5 %) засноване на їх дехлоруванні (наприклад, при обробці нафтолятом натрію в апротонному розчиннику тетрагідрофурані протягом 30 хв.).

Належне спалювання забруднених матеріалів теж є доступним методом профілактики і контролю впливу діоксинів. За допомогою цього методу можна також знищувати відпрацьовані масла на основі ПХБ. В процесі спалювання потрібні високі температури –

понад 850 – 1000 °С і вище.

У 2015 р. ВОЗ вперше опублікувала оцінки глобального тягаря хвороб харчового походження. У цьому контексті розглядалися наслідки впливу діоксинів на репродуктивну здатність і функцію щитовидної залози.

Діоксини присутні у вигляді складної суміші в навколишньому середовищі і харчових продуктах. Для оцінки потенційного ризику всієї суміші за відношенням до цієї групи забруднювачів застосовується поняття **токсичної еквівалентності**.

ВОЗ встановила **фактори токсичної еквівалентності (ФТЕ)** діоксинів та споріднених сполук і на консультаціях експертів проводить їх регулярну переоцінку значень ВОЗ-ФТЕ, які застосовуються для людей, ссавців, птахів і риб.

Оскільки близько 90 % впливу діоксинів на людей відбувається через харчові продукти, головним чином через воду, м'ясо і молочні продукти, рибу та молюски, то національні уряди повинні забезпечувати програми щодо здійснення моніторингу продовольчого постачання і його санітарно-гігієнічного контролю.



## ЗАПИТАННЯ І ЗАВДАННЯ ДЛЯ САМОСТІЙНОЇ РОБОТИ

Запропоновані запитання і завдання можуть бути корисні для усвідомлення нового навчального матеріалу при самостійному вивченні курсу; для самоперевірки і закріплення знань, а також при підготовці до семестрових контрольних (поточних ЗМК і заключної залікової), передбачених Робочою програмою для оцінки теоретичної підготовки. Для зручності роботи, в дужках позначені частини і розділи в яких можна знайти матеріал з даного і подальших за ним запитанням і завданням.

### ДО ПЕРШОЇ ЗМІСТОВНОЇ МОДУЛЬНОЇ КОНТРОЛЬНОЇ (ЗМК-1)

1. Які основні цілі предмета Екологічної хімії? (В Г)
2. Які прикладні завдання Екологічної хімії?
3. Зв'язок Екологічної хімії з фундаментальними науками. Приклади.
4. За якими ознаками класифікують полютанти, ксенобіотики?
5. Які показники покладені в основу нормативів якості середовища?
6. Класи небезпеки хімічних сполук. Як їх визначають?
7. Які особливості тропосфери і характерні процеси в ній? (Ч.І 1.1)
8. Чи можна розглядати гідросферу в якості суцільної оболонки?
9. Які зони розрізняють у структурі літосфери?
10. Назвіть основні параметри біосфери та її характерні ознаки.
11. Які елементи превалюють в земній корі і які в живих організмах? Чим це, на думку Вернадського зумовлене? (Ч.І 1.2)
12. Поясніть суть хімічної еволюції атмосфери Землі. (Ч.І 1.3)
13. Яким чином накопичувались в первісній атмосфері  $\text{CH}_4$  і  $\text{CO}$ ?
14. Склад основних газів в первинній та сучасній атмосфері Землі.
15. Які процеси збагатили атмосферу киснем?
16. У чому суть теорії «нульового циклу озону» Чепмена?
17. Наведіть реакції водневого, азотного і галогенового циклів циклу руйнування озону. В чому полягає суть одиниць Добсона?
18. Характеризуйте оксиди азоту. Які з них стійкі в тропосфері?
19. Хімічне перетворення метану в атмосфері. Яка роль метану в атмосферних процесах?
20. Охарактеризуйте сольовий склад прісних і морських вод. Які групи речовини розрізняють в складі природних вод? (Ч.І 1.4)
21. Поясніть особливості вертикального профілю температури в океані. Як змінюється густина морської води з глибиною?
22. Які основні процеси надходження і стоку (виносу) йонів морської води. У чому суть закону Дітмара?

23. Стисло охарактеризуйте хімічні властивості гідросфери. Які особливості колообігу води в межах біосфери?
24. Як залежить карбонатно-кальцієва рівновага в природних водах від метеорологічних умов? Наведіть схеми рівноважних реакцій.
25. Як впливає водневий показник (рН) на форми знаходження кремнекислоти в природній воді?
26. Поясніть суть показника редокс-потенціалу (Eh). Як чином його значення характеризують стан водойми?
27. Проаналізуйте процеси денітрифікації, сульфат-редукції, ферментації з точки зору редокс-буферності водної екосистеми.
28. Вернадського класифікація хімічних елементів за характером їх міграції. **(Ч.І 1.5)**
29. Поясніть сенс одиниці виміру Кларк. Що таке Кларк концентрації?
30. Що являють собою процеси фізичного і хімічного вилуговування порід? Наведіть приклади.
31. Яка роль окиснювально-відновних реакцій і кислотного гідролізу в процесах вилуговування порід? Наведіть схеми реакцій.
32. У чому суть процесів гіпергенеза? Які відомі типи гіпергенеза? Назвіть найбільш важливі чинники, що впливають на гіпергенез.
33. У чому полягає процес ґрунтоутворення? Поясніть роль біотичних факторів в процесах ґрунтоутворення.
34. Наведіть класифікацію елементів живлення рослин. Проаналізуйте процеси амоніфікація нітрифікації, денітрифікації.
35. Якої трансформації зазнають сполуки фосфору в ґрунтах? Наведіть схеми реакцій.
36. Які окремі оболонки має біосфера? Чим зумовлені, на думку Вернадського, межі поширення біосфери? **(Ч.І 1.6)**
37. В чому особливість біогенної речовини? Які умови необхідні для збереження стабільності і стійкості біосфери?
38. Поясніть з термодинамічної точки зору, чому саме біосфера складна, адаптивна, нерівноважна і відкрита система?
39. Як принцип Ле-Шательє-Брауна і його наслідки проявляються в еволюції біосфери при зміні фізико-хімічних умов в її оболонках?
40. Яким чином змінювалась геохімічна ситуація при переході від епохи безжиттєвої Землі до епохи розвитку життя?
41. У чому суть закону внутрішньої динамічної рівноваги у біосфері? Як закон Реймерса пояснює механізм екологічного балансу?
42. Вернадського закон біогенної міграції елементів. У чому суть біологічного колообігу речовини. Наведіть приклади.
43. Яка роль і значення живої речовини у процесах міграції речовини? Які біохімічні функції живої речовини?
44. Великий і малий колообіг речовини в біосфері. Обмінний фонд і резервний фонд речовини. Антропогенний обмін речовин.
45. Які особливості хімічних процесів у біосфері? Наведіть приклади.

## ДО ДРУГОЇ ЗМІСТОВНОЇ МОДУЛЬНОЇ КОНТРОЛЬНОЇ (ЗМК-2)

1. У чому різниця між поняттями екологічна криза і екологічна катастрофа? Поясніть прикладами. **(Ч.ІІ 2.1)**
2. Назвіть і характеризуйте еколого-хімічні проблеми сучасності.
3. Які фактори, характерні для полярних широт Землі, призводять до руйнування озону? Чому озон є парниковий газом? **(Ч.ІІ 2.2)**
4. На які діапазони поділяють УФВ відповідно до стандартів ISO? Яке УФВ важливе для живих організмів і здоров'я людини?
5. Характеризуйте речовини, що відносять до хлорфторвуглеців (ХФВ). Поясніть механізм руйнації озону при участі ХФВ.
6. Які з хлорфторвуглеводнів більш шкідливі для озону і чому саме?
7. Які умови сприяють появі фотохімічного смогу? Яким чином утворюється надлишок озону в умовах фотохімічного смогу?
8. Назвіть основні положення Монреальського Протоколу. Які зобов'язання взяли на себе країни, що підписали його?
9. Розкрийте суть явища парникового ефекту. Які парникові гази вносять основний вклад в потепління клімату? **(Ч.ІІ 2.3)**
10. Які хімічні процеси регулюють вміст водяної пари в атмосфері? Яка значущість парів води, як природного парникового газу?
11. Наведіть фізичні і хімічні властивості, характерні для чадного газу. Які умови значно підвищують хімічну активність CO?
12. Назвіть джерела забруднення атмосферного повітря CO. Які способи застосовують для очищення викидів від CO?
13. Які особливості колообігу вуглецю в наш час? Наведіть фізичні і хімічні властивості, характерні для вугільного ангідриду.
14. Поясніть суть гіпотез сучасного потепління клімату. Яка стратегія боротьби з посиленням парникового ефекту Землі?
15. Які причини утворення кислотних дощів? **(Ч.ІІ 2.4)**
16. Назвіть джерела надходження сполук сірки в тропосферу. Які процеси призводять до утворення сірчаноокислих опадів?
17. Утворення азотнокислих опадів. Які існують види кислих опадів?
18. Які негативні наслідки кислих опадів? Суть процесу асидифікації.
19. Шляхи вирішення проблеми кислотних опадів. Суть Конвенції про транскордонне перенесення забруднень повітрям.
20. Проблема забруднення біосфери суперекотоксикантами (СЕТ). Які речовини відносять до СЕТ? **(Ч.ІІ 2.5)**
21. За якими ознаками класифікують СЕТ? Прокоментуйте класи СЕТ, котрі поділяють за хімічною будовою.
22. Назвіть основні джерела надходження СЕТ в біосферу.
23. Види геохімічних аномалій? За якими ознаками їх визначають?
24. Кумуляція. Коефіцієнт кумуляції. Що таке свержкумуляція?
25. Орієнтовно допустимі концентрації. Нормативи ГДК щодо СЕТ?
26. За яким принципом поділяють метали на важкі (ВМ) і решту?

27. Які хімічні процеси сприяють поширеності ВМ в біосфері?
28. Метало-комплексні форми ВМ. Що таке хелати? Ферменти і вітаміни, як хелатні органічні ліганди.
29. Джерела надходження ВМ в навколишнє середовище та шляхи їх потрапляння до організму людини. Наведіть приклади.
30. Метилвана ртуть, тетраетил свинець, сполуки кадмію і миш'яку в біосфері. Антропогенні джерела надходження ВМ в біосферу.
31. Заходи щодо виключення забруднення біосфери ВМ. Мінаматська конвенція по ртуті.
32. Нітрозаміни, афлатоксини і хлорорганічні сполуки (ХОС), як класи СЕТ.
33. Поліциклічні ароматичні вуглеводні (ПАВ) і діоксини як найбільш поширений класи СЕТ.
34. Джерела надходження CO<sub>2</sub> в повітря, воду і харчові продукти.
35. Який комплекс заходів пропонує ВООЗ з детоксикації CO<sub>2</sub>?

## ОСНОВНА ЛІТЕРАТУРА

1. Фелленберг Г. Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию. М. : Мир, 1997. 232 с.
2. Скурлатов Ю. И., Дука Г. Г., Мизити А. Введение в экологическую химию. М. : Высш. школа, 1994. 399 с.
3. КORTE Ф., Бахадир М., Клайн В. и др. Экологическая химия. Пер. с нем. / Под ред. Ф. КORTE. М. : Мир, 1997. 396 с.
4. Довгань І. В., Сафранов Т. А. Основи екологічної хімії : конспект лекцій. Одеса : ОДЕКУ, 2003. 61 с.
5. Владимиров А. М., Ляхин Ю. И., Матвеев Л. Т., Орлов В. Г. Охрана окружающей среды. Л. : Гидрометиздат, 1991. 424 с.
6. Орлов А. С., Безуглова О. С. Биогеохимия : учебник для студентов вузов. Ростов-на-Дону : «Феникс», 2000. 320 с.
7. Овруцький В. М., Шумейко В. М., Глуховський І. В., Бобкова Л. С. Екологічна токсикохімія. Київ : АТ «Столиця», 1998. 120 с.
8. Шумейко В. М., Глуховський І. В., Овруцький В. М., Шевчук В. Я. Екологічна токсикологія. Київ : АТ «Столиця», 1998. 204 с.
9. Розанов В. А., Грабко Н. В., Лобуренко О. П. Методичні вказівки з дисципліни «Наслідки забруднення природного середовища токсичними речовинами». Одеса : ОГМІ, 2000. 120 с.

## ДОДАТКОВА ЛІТЕРАТУРА

1. Андруз Д. Введение в химию окружающей среды. П. Лисс. М., Мир, 1999. 272 с.
2. Астафьева Л. С. Экологическая химия. М., 2006. 224 с.
3. Васюков А. Е., Бланк А. Б. Химические аспекты экологической безопасности. Харьков, 2007. 256 с.
4. Гринин А. С., Новиков В. Н. Промышленные и бытовые отходы : Хранение, утилизация, переработка. М., 2002. 336 с.
5. Гришина Е. П. Основы химии окружающей среды. Ч. 1. Химические процессы в атмосфере : учебное пособие. Владимир : ВлГУ, 2006. 68 с.
6. Гришина Е. П. Основы химии окружающей среды. Ч. 2. Химические процессы в гидросфере : учебное пособие. Владимир : ВлГУ, 2009. 60 с.
7. Гусакова Н. В. Химия окружающей среды. Ростов-на-Дону : Феникс, 2005. 185 с.
8. Джирард Дж. Е. Основы химии окружающей среды. Пер с англ. / М. : Физматлит, 2008. 640 с.
9. Дубиніна А. А. і ін. Токсичні речовини у харчових продуктах та методи їх визначення : підручник. К. : ВД «Професіонал», 2007. 384 с.

10. Евгенъев М. И. Тест-методы и экология. «Человек и среда его обитания» : Хрестоматия. М. : Мир, 2003. 330 с.
11. Жилин Д. М. Химия окружающей среды. Москва, 2013. 144 с.
12. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. М. : Гидрометеиздат, 1984. 560 с.
13. Исидоров В. А. Экологическая химия : учебное пособие для вузов. СПб : Химиздат, 2001. 304 с.
14. Карманов А. П. Химия окружающей среды : конспект лекций. Сыктывкар : СЛИ, 2009. 130 с.
15. Карпов Ю. А., Савостин А. П. Методы пробоотбора и пробоподготовки. М. : БИНОМ, 2003. 243 с.
16. Котик А. Н. и др. Словарь токсикологических терминов. Харьков, 2006. 100 с.
17. Кузнецов В. В. Химические основы экологического мониторинга. Соросовский образовательный журнал. №1, 1999. С 35-40.
18. Кучерявий В. П. Екологія : підручник. Львів : Світ, 2000. 499 с.
19. Мітрясова О. П. Хімічні основи екології : навчальний посібник. Київ; Ірпінь : ВТФ «Перун», 1999. 192 с.
20. Мусієнко М. М. Екологія : тлумачний словник. К., 2004. 376 с.
21. Набиванец Б. Й. і ін. Аналітична хімія поверхневих вод. Київ : Наукова думка, 2007. 455 с.
22. Орлов Д. С. и др. Химия почв. М. : Высш. шк., 2005. 558 с.
23. Орлов Д. С. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М. : Высшая школа, 2002. 334 с.
24. Отто М. Современные методы аналитической химии. М. : Техносфера, 2006. 416 с.
25. Практика реалізації основних положень і вимог законодавства України в сфері лабораторного контролю довкілля / Під ред. С. В. Третякова. Донецьк, 2004. 216 с.
26. Трифонов К. И., Девисиллов В. А. Физико-химические процессы в техносфере : учебник. М. : ФОРУМ: ИНФРА-М, 2007. 240 с.
27. Экологический мониторинг : учебно-методическое пособие / Под ред. Т. Я. Ашихминой. М. : Академ. Проект, 2005. 416 с.
28. Экотоксиканты : учебно-методическое пособие / Н. А. Улахович и др. Казань, 2010. 56 с.
29. Fifield F. W., Haines P. J. Environmental Analytical Chemistry, 2nd ed. Oxford : Blackwell Science. 2000. 512 p.
30. Manahan S. E. Environmental Chemistry, 7th ed. Washington, DC : American Association of Clinical Chemistry. 2004. 816 p.

Навчальне електронне видання

**Костік Володимир Вікторович**

# **ЕКОЛОГІЧНА ХІМІЯ**

Конспект лекцій

**Видавець і виготовлювач**

Одеський державний екологічний університет

вул. Львівська, 15, м. Одеса, 65016

тел./факс: (0482) 32-67-35

E-mail: [info@odeku.edu.ua](mailto:info@odeku.edu.ua)

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи

ДК № 5242 від 08.11.2016